

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 880243 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **880243**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**B32B 27/36
B29C 27/08
B32B 27/36
B32B 27/30**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **20.01.1988**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **20.01.1988**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.07.1988**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

21.01.1987 FR 8700823

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Rhône-Poulenc Films, 25, Quai Paul Doumer Courbevoie, France, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Grosjean, Pierre, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Menetelmä vinyylidenipolykloridilla päällystettyjen polyesterikalvojen valmistamiseksi ja siten valmistetut uudet sekakalvot.
Förfarande för framställning av polyesterfilmer med vinyllidenpolykoridbeläggning och nya filmer som sålunda framställts.**

Menetelmä polyvinylideenikloridilla pinnoitettujen polyesterikalvojen valmistamiseksi sekä näin saadut uudet komposiittikalvot

Keksinnön kohteena on menetelmä sellaisten polyvinylideenikloridilla (PVDC) pinnoitettujen polyesterikalvojen valmistamiseksi, jotka kiinnittyvät entistä paremmin primaarisen tartuntakerroksen avulla sekä näin saadut PVDC:llä pinnoitetut orientoituneet komposiittipolyesterikalvot.

Orientoituneet komposiittipolyesterikalvot sopivat erinomaisesti kääremateriaaliksi mekaanisten ominaisuuksiensa ja läpinäkyvyytensä ansiosta. On kuitenkin tunnettua, että niiden kemiallisen inertisyyden, kiteisyyden tai niiden suhteellisen kaasun- ja vesihöyryn läpäisevyyden vuoksi ne täytyy päällystää sopivalla pinnoitteella, jotta kaikki tai osa näistä haitoista saataisiin poistetuksi ja kalvoille luoduksi uusia ominaisuuksia. Eräs keino on kiinnittää ainakin toiselle orientoituneen polyesterikalvon pinnalle polyvinylideenikloridikerros, tällöin saadaan pakkauskääreeksi tarkoitettuja kelmuja, joiden kaasunläpäisemättömyys on erinomainen (erityisesti kyky olla päästämättä läpi hiilidioksidia ja happea) samoin kuin kyky olla läpäisemättä vesihöyryä ja jotka toisaalta sopivat erittäin hyvin kuumasaumaukseen. Tähän käytetään polyvinylideenikloridi- tai vinylideenikloridikopolymeerivesi-dispersioita tai -emulsiota, läsnä pieni määrä yhtä tai

useampaa tyydyttymätöntä monomeeriä. Tällaiset dispersiot lisätään tavallisia levitysmenetelmiä (esimerkiksi upotusta, sumutusta tai telalevitystä) käyttäen polyesterikalvolle kuumavenytysorientoinnin jälkeen (jälleenlevitys), vrt. esimerkiksi FR-patentit 1 255 353 ja 1 478 603. Näin saatujen pinnotteiden haittapuolena on kuitenkin niiden huono kiinnittyvyys polyesteritukikalvoon. Polyesterikalvon ja PVDC-pinnoitteen sitoutumisen parantamiseksi voidaan kalvolle, jolle pinnoite tulee, levittää kiinnityskerros, primaarinen tartuntakerros. Tähän tarkoitukseen on käytetty erilaisia polymeerimateriaaleja. Orgaaniset polyuretaaniliuokset ovat osoittautuneet edullisimmiksi kun on haluttu parantaa PVDC:n kiinnittymistä polyestereihin. Orgaanisten liuosten käyttö aiheuttaa kuitenkin useita ongelmia teollisella tasolla (esimerkiksi hygienia- ja turvallisuusnäkökohdat) samoin kuin taloudelliselta kannalta (liuottimien talteenoton vaatimat investoinnit). Kalvoteollisuudessa ollaankin pyritty luopumaan tämän tyyppisten primaaristen tartuntakerrosten käytöstä. JP-patenttihakemusjulkaisussa 58/147 354 ehdotetaan PVDC:n polyesterikalvoihin kiinnittymisen parantamiseksi käytettäväksi vesiemulsioseoksia, jotka sisältävät PVDC:tä ja veteen dispergoituvaa kopolyesteriä, joka sisältää useita hydroksisulfonyyliryhmiä ($-SO_3H$) sisältäviä toistoyksikköjä tai niiden alkali- tai maa-alkalisuoloja, jatkossa nimitämme niitä oksisulfonyyliryhmiksi. Vaikka ratkaisu on kiintoisa, se ei poista kaikkia ongelmia. Ensinnäkin joudutaan käyttämään kopolyestereitä, jotka sisältävät erit-

täin runsasti oksisulfonyyliryhmiä sisältäviä toistoyksikköjä, jotta kopolyesterit saataisiin dispergoitumaan veteen. Lisäksi näin valmistettu PVDC-pinnoite on alttiimpi kosteudelle, koska pintakerroksessa on hydrofiilistä kopolyesteriä. Kalvoteknologiauksessa onkin etsitty keinoa, jonka avulla saataisiin sekä parannettua PVDC:n kiinnittävyyttä polyesterikalvoihin vaarantamatta pinnoitteen homogeenisuutta että pystyttäisiin olemaan käyttämättä orgaanisia liuoksia primaarisissa tartuntakerroksissa. Tämä keksintö tuo ongelmaan ratkaisun. Toisin sanoen:

- tämän keksinnön ensimmäinen tavoite on saada aikaan menetelmä PVDC-pinnoitettujen polyesterialustaan entistä paremmin kiinnittyvien komposiittipolyesterikalvojen valmistamiseksi

- toinen keksinnön tavoite ovat uudet PVDC-pinnoitetut komposiittipolyesterikalvot, jotka kiinnittyvät entistä paremmin polyesterialustaan.

Tarkemmin sanoen keksinnön ensimmäisenä kohteena on menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa orientoituneita komposiittipolyesterikalvoja, joissa on kiteinen tai puolikiiteinen polyesteritukikalvo (A), vähintään toisella pinnalla yhtenäinen primaarinen tartuntakerros (B) ja PVDC-pinnoitekerros (C), joka on kiinnitetty sanotun kerroksen (B) päälle levittämällä vesilateksia, tunnettu siitä, että menetelmässä koekstruoidaan kiteytyvä polyesteri (a) ja kopolyesteriin pohjautuva polymeerimateriaali, joka sisältää

useita oksisulfonyyliryhmiä sisältäviä toistoyksikköjä, komposiittikalvoksi, jossa on amorfinen polyesterikerros (A) ja vähintään yksi kerros (B). Sanottu kalvo jäähdytetään, kuumavenytetään ainakin yhteen suuntaan, venytetty kalvo lämpöfiksoidaan ja sen päälle levitetään PVDC-vesilateksi ja lopuksi kuivataan saatu pinnoite ja kiteytetään PVDC.

On huomattu, että kun ennen PVDC-lateksin levittämistä kiinnitetään ensin primaarinen tartuntakerros, joka pohjautuu kopolyesteriin, joka sisältää oksisulfonyyliryhmiä sisältäviä toistoyksikköjä (jatkossa käytetään yksinkertaisuuden vuoksi nimitystä "sulfonoidut kopolyesterit"), PVDC-pinnoite kiinnittyy paremmin ilman että sen homogeenisyys kärsii. Keksinnön mukainen menetelmä tarjoaa lisäksi useita etuja teollista tuotantoa ajatellen. Vältetään esimerkiksi suorittamasta kaksoislevitystä (orientoituneelle polyesterikalvolle):

- a) tartuntakerrosyhdisteellä (yleensä orgaaninen liuos)
- b) PVDC-vesilateksilla,

jolloin tarvittaisiin useita pinnoitteiden perättäisiä kuivauksia.

Keksinnön mukainen menetelmä sopii lisäksi erinomaisesti kalvojen teolliseen tuotantoon, sillä koekstruoitua kalvoa voidaan käyttää muuhunkin kuin PVDC-pinnoitekomposiitti-

kalvoihin. Kun käytetään sulfonoituun kopolyesteriin pohjautuvaa primaarista tartuntakerrosta, ennen tartuntakerroksen kiinnittämistä polyesterialustalle ei jouduta tekemään koronakäsittelyä. Menetelmän avulla saadaan lisäksi kalvoja, jotka ovat sekä erinomaisen pidätyskykyisiä että kiinnittyvät erittäin hyvin PVDC-pinnoitteeseen.

Kiteytyvällä polyesterillä tarkoitetaan tässä polyestereitä tai kopolyestereitä joista, kun ne on sulassa tilassa puristettu suulakkeen läpi ja amorfinen polymeeri kuumavenytetty, saadaan kiteisiä tai puolikiteisiä polyestereitä tai kopolyestereitä. Polymeerien kiteisyys määritellään tavallisin asiantuntijan tuntemin menetelmin, joissa käytetään esimerkiksi röntgensädediffraktiota, differentiaalilämpöanalyysiä (vrt. S.H. Lin et al, J. Polymer Sci., Polymer Symposium 71, 121-135, 1984) ja tiheyskoetta.

Kiteytyvät polyesterit, joita käytetään tukikerroksen (A) valmistamiseen, ovat sellaisia polyestereitä ja kopolyestereitä, joita yleisesti käytetään kuumavenyttämällä valmistettavien orientoituneitten polyesterikalvojen valmistamisessa ja jotka venytyksen jälkeen ovat rakenteeltaan kiteisiä tai puolikiteisiä.

Voidaan käyttää mitä tahansa filmogeenista polyesteriä, joka pohjautuu yhteen tai useampaan karboksyyliidihappoon tai niiden alempiin alkyyliestereihin (tereftaalihappo, isoftaalihappo, 2,5-naftaleenidikarboksyylihappo, 2,6-naftaleenidikarboksyylihappo, 2,7-naftaleenidikarboksyylihappo,

po, meripihkahappo, sebasiinihappo, adipiinihappo, atsela-
iinihappo, difenyylidikarboksyyliahappo ja heksahydroteref-
taalihappo), ja yhdestä tai useammasta diolistasta tai polyo-
listasta, esimerkkeinä etyleeniglykoli, 1,3-propaanidioli,
1,4-butaanidioli, neopentyyliglykoli ja 1,4-sykloheksaani-
dimetanoli, polyoksiaalkyleeniglykolit (polyoksietyleenig-
lykoli, polyoksipropyleeniglykoli tai niiden sattumanva-
raiset tai segmenttikopolymeerit). Kun käytetään kopoly-
meerejä, niiden tulee sisältää tarpeeksi kiteytymiseen
vaikuttavaa yhtä monomeeri- tai useampaa monomeerikompo-
nenttia. Mieluiten tulisi käyttää homopolyestereitä ja
kopolyestereitä, jotka on johdettu tereftaalihaposta.
Käytettäessä kopolyestereitä ne saisivat mielellään sisäl-
tää tereftalaattiyksikköjä, jotka sisältävät vähintään 80,
mieluiten vähintään 90 mooliprosenttia dihappoyksikköjä.
Etyleeniglykolista ja 1,4-butaanidiolistasta johdetut polyes-
terit ja kopolyesterit muodostavat suositeltavimman poly-
meeriryhmän valmistettaessa tukikerrosta (A). Mieluiten
polyesteri saisi olla etyleeniglykolipolytereftalaatti,
jonka rajaviskositeetti mitattuna 25 °C:ssa o-klorofeno-
lissa pysyy välillä 0,6 - 0,75 dl/g.

Primaarisen tartuntakerroksen (B) muodostamiseen käytettä-
vä sulfonoituun kopolyesteriin pohjautuva polymeerimateri-
aali voi muodostua joko pelkästä sulfonoidusta kopolyeste-
ristä tai seoksesta joka sisältää tämän kopolyesterin li-
säksi yhtä tai useampaa jäljempänä määritellyn kaltaista
ei-sulfonoitua polyesteriä tai kopolyesteriä.

Kerroksen (B) muodostamisessa käytettävänä oksisulfonyyliryhmän sisältävinä kopolyestereinä käytetään kopolyestereitä, joissa on useita ryhmiä, yleinen kaava:



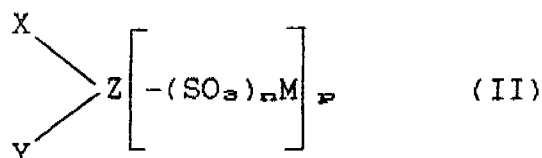
jossa:

- n on 1 tai 2
- M on vetyatomi, alkalimetalli (esimerkiksi natrium tai kalium), maa-alkalimetalli (kalsium, barium), ammoniumkationi tai kvartäärinen ammoniumkationi.

Oksisulfonyyliryhmiä sisältävät kopolyesterit ovat tunnettuja tuotteita. Sellaisia on kuvattu esimerkiksi jo mainituissa FR-patenteissa 1 401 581 ja 1 602 002. Tällaiset kopolyesterit voidaan saada polykondensoimalla vähintään yksi tai useampi aromaattinen dikarboksyylihappo vähintään yhden tai useamman alifaattisen diolin ja vähintään yhden vähintään yhden oksisulfonyyliryhmän sisältävän difunktionaalisen yhdisteen kanssa. Oksisulfonyyliryhmän sisältävät difunktionaaliset yhdisteet voivat olla karboksyylidihappoja tai dioleja, joita on kuvattu FR-patentissa 1 602 002 tai US-patentissa 3 779 993. Mieluiten oksisulfonyyliryhmät saisivat olla sitoutuneita aromaattiseen radikaaliin.

Oksisulfonyyliryhmiä sisältävistä difunktionaalisista yh-

disteistä tulisi mieluiten käyttää aromaattisia happoja,
yleinen kaava:



jossa:

- M ja n ovat samat kuin edellä,
- Z on moniarvoinen aromaattinen radikaali
- X ja Y ovat hydroksyyli- tai sulfonyyliradikaaleja tai niiden johdannaisia: alempien alifaattisten alkoholien estereitä tai happohalogenideja (kloridi, bromidi)
- p on kokonaisluku 1 tai 2.

Kaavassa (II) Z on tarkemmin sanoen fenyyli- tai aryyli- tai yhdistelmä, jonka muodostavat 2 tai sitä useampi orto- tai periasentoon kondensoitunut radikaali tai kaksi tai sitä useampi fenyyli- tai aryyli-ryhmä, jotka ovat sitoutuneet toisiinsa inerttien ryhmien avulla, esimerkiksi alkyleeniradikaalit (esimerkiksi metyleeni, etyleeni, propyleeni) alkylideeniradikaalit (propylideeni) tai eetteri-, ketoni- tai sulfonyliryhmät.

Oksisulfonyyli- tai sulfonyyli-ryhmiä sisältävistä dikarboksyylisulfonylihapoista voidaan mainita erityisesti hydroksisulfonyli- tai sulfonyli-tereftaali- hapot; hydroksisulfonyli- tai sulfonyli-isoftaali- hapot (erityisesti 5-sulfo-isoftaali- happo); hydroksisulfonyli- tai sulfonyli-orto- tai meta- isoftaali- hapot;

4-hydroksisulfonyyli-2,7-naftaleenidikarboksyylimahppo;
 4,4'-hydroksisulfonyylidifenyylidikarboksyylimahppo; 4,4'-
 hydroksisulfonyylidihydroksikarbonyylidifenyyლისulfonyti;
 4,4'-hydroksisulfonyylidihydroksikarbonyylidifenyyლისmetaa-
 ni; 5-hydroksisulfonyylifenoksi-isoftaaliimahppo; 5-hydrok-
 sisulfonyylipropoksi-isoftaaliimahppo. Hydroksisulfonyyli-
 isoftaaliimahpoista johdetut sulfonyoidut kopolyestereit sopi-
 vat erikoisen hyvin keksinnön mukaisten komposiittikalvo-
 jen valmistamiseen.

Ei-sulfonyoidut dikarboksyylimahpot, joita voidaan käyttää
 tereftaaliimahpon kanssa oksisulfonyyliryhmiä sisältävien
 kopolyestereiden valmistamiseen, ovat sellaisia joita
 yleisesti käytetään polyestereitten saamiseksi. Esimerk-
 keinä voidaan mainita tereftaaliimahppo, isoftaaliimahppo,
 ftaaliimahppo, 2,5-naftaleenidikarboksyylimahppo, 2,6-nafta-
 leenidikarboksyylimahppo, 4,4'-dihydroksikarbonyylidifenyy-
 lisulfonyi, 4,4'-dihydroksikarbonyylidifenyyლისeetteri ja
 alkaanidimahpot, jotka sisältävät 4-16 hiiliatomia, kuten
 adipiini-, meripihka- ja sebasiiniimahpot. Näitä mahpoja
 voidaan käyttää yksinään tai seoksina toistensa kanssa.
 Mieluiten käytetään isoftaaliimahppoa.

Kun oksisulfonyyliryhmiä sisältävillä kopolyestereillä on
 rakenteessaan alkaanidikarboksyylimahpoista johdettuja yk-
 sikköjä, näitä yksikköjä on 5-30 mooliprosenttia suhteessa
 ei-sulfonyoitujen dikarboksyylimahpojen kokonaismäärään.
 Näissä tapauksissa isoftalaattiyksiköitä voi olla läsnä,
 mutta mutta on suositeltavaa, ettei niiden pitoisuus olisi

yli 10 mooliprosenttia ei-sulfonoitujen dikarboksyylilihapojen kokonaismäärästä.

Oksisulfonyyliryhmiä sisältävistä kopolyestereistä sopivat erityisen hyvin käytettäväksi tässä keksinnössä sellaiset, joissa tereftaaliyksikköjen määrä on vähintään 70 % ei-sulfonoitujen dihapoyksikköjen kokonaismäärästä, 5-30 % alifaattisten C_4 - C_{16} dihapoyksikköiden määrästä, 0-10 % isoftalalaattimäärästä, 3-20 % karboksyylilihapoista johdettujen toistoyksikköjen kokonaismäärästä, sulfoniryhmiä sisältävistä dikarboksyylilihapoyksiköistä ja korkeintaan 10 painoprosenttia suhteessa dietyleeniglykolikopolyesteriin tai sen aiempana määritellyn kaltaisiin ylempiin oligomeereihin.

Diroleista, joita voidaan käyttää oksisulfonyyliryhmiä sisältävien kopolyestereiden valmistamiseen voidaan mainita etyleeniglykoli, propyleeniglykoli, 1,3-butaanidioli, 1,4-butaanidioli, 2,2-dimetyyli-1,3-propaanidioli, 1,5-pentaanidioli, 1,6-heksaanidioli, sykloheksaanidimetanoli, neopentyyliglykoli, dietyleeniglykoli ja tri-, tetra-, penta- ja heksaetyleeniglykolit. Etyleeniglykoli ja sen oligomeerit ovat erityisen sopivia. Niitä voidaan käyttää yksin tai seoksina toistensa ja/tai toisien diolien kanssa. Etyleeniglykolin ja sen oligomeerien seokset, joiden molekyylipaino on alle 600, ovat parhaita. Jälkimmäisessä tapauksessa painoprosentteina ilmaistu etyleeniglykolioligomeerien pitoisuus sulfonoidusta polyesteristä saisi mie-

luiten olla vähintään 2 ja korkeintaan 30. Erityisen sopiva suhde on 5-25 painoprosenttia.

Sulfonoitujen kopolyestereiden oksisulfonyyliryhmiä sisältävien toistoyksikköjen määrä suhteessa samanluonteisten toistoyksikköjen (dihappo tai dioli) kokonaismäärään on 2-20 %, mieluiten 3-10 %. Samoin kun käytetään oksisulfonyyliryhmiä sisältävää dikarboksyylihappoa, jälkimmäisestä johdettujen toistoyksikköjen määrä on 2-20 % erilaisista dikarboksyylihapoista johdettujen toistoyksikköjen kokonaismäärästä.

Oksisulfonyyliryhmiä sisältävistä kopolyestereistä käytetään mieluiten sellaisia, joiden ketjussa on useita tereftalaattiyksikköjä, 5-oksisulfonyyli-isoftalaattiyksiköitä, mahdollisesti isoftalaattiyksiköitä ja useita yksiköitä, jotka on johdettu etyleeniglykolista ja/tai sen oligomeereistä. On edullista käyttää kopolyestereitä, joissa 5-oksisulfonyyli-isoftalaattiyksiköitä on 2-20 % dikarboksyylihapoista johdettujen yksiköiden kokonaislukumäärästä. Kun kopolyesterit sisältävät samanaikaisesti tereftalaatti- ja isoftalaattiyksiköitä, jälkimmäisten osuus saisi mieluiten olla korkeintaan 70 % koko tereftalaatti/isoftalaattimäärästä. Välille 5-60 % jäävä isoftalaattiyksiköiden lukumäärä on sopiva.

Edellä kuvatunlaiset sulfonoidut kopolyesterit on voitu valmistaa perinteisin menetelmin. On siis mahdollista saattaa ensin reaktioon dioli tai diolit karboksyylihapon

tai karboksyylihapojen metyyliesterin kanssa jomman kumman reaktioon osallistuvista ryhmistä sisältäessä oksisulfonyyliryhmän tai ryhmiä sisältävän difunktionaalisen yhdisteen vastaavien diolien estereitten transsesteröitymisen aikaansaamiseksi, läsnä tavallisia katalysaattoreita, vastaavien diolien estereitä. Toisessa vaiheessa toteutetaan polykondensaatio tunnetulla tavalla. Erään toisen menenetelmän mukaan voidaan valmistaa kaksi esipolykondensattia, joista toinen sisältää oksisulfonyyliryhmiä sisältävät toistyksiköt ja saattaa ne reaktioon tavallisten katalysaattoreiden läsnäollessa kunnes saadaan kopolyesteri, jonka molekyylipaino on suurempi. Oksisulfonyyliryhmiä sisältävä kopolyesteri voi olla segmentti- tai sattumanvarainen kopolyesteri.

Valmistettaessa keksinnön mukaisia komposiittikalvoja saattaa olla edullisinta käyttää seoksena jotain edellä kuvatun kaltaista sulfonoitua kopolyesteriä ja yhtä tai useampaa ei-sulfonoitua polyesteriä tai kopolyesteriä. Tällaisia seoksia käytettäessä voidaan vaihdella primaari-kerroksen tarttuvuusominaisuuksia. Yhden tai useamman ei-sulfonoidun polyesterin tai kopolyesterin käyttäminen on lisäksi epäilemättä edullista, ehkä välttämätöntäkin kun käytetään sulfonoituja kopolyestereitä, joiden koostumus on sellainen (verrattain korkea sulfonoitujen toistoryhmien määrä ja/tai muista molekyyleistä johdettujen toistoyksikköjen mahdollinen läsnäolo), että niiden reologiset ominaisuudet ja liimautuvuuslämpötilat eivät sovellu ko-

ekstruointiin.

Valmistettaessa keksinnön mukaista menetelmää käyttäen primaarikerrosta (B) sulfonoituihin kopolyestereihin voidaan yhdistää monia eri filmogeenisia ei-sulfonoituja polyestereitä tai kopolyestereitä. Ensimmäiseen ei-sulfonoitujen polymeerien ryhmään voidaan lukea ne kiteytyvät polyesterit ja kopolyesterit, joita lueteltiin tukikalvon (A) valmistamisen yhteydessä. Erityisen hyvin sopivat diolien polytereftalaatit, varsinkin etyleeniglykolipolytereftalaatti samoin kuin kopolyesterit, jotka sisältävät vähintään 80 mooliprosenttia etyleeniglykolitereftalaattiyksikköjä. Tällöin kiteytyvä polyesteri voi olla samanlainen tai erilainen kuin se, jota käytetään tukikalvon (A) muodostamiseen.

Ei-kiteytyvät polyesterit ja kopolyesterit muodostavat toisen ryhmän polymeerejä, joita voidaan yhdistää sulfonoituihin kopolyestereihin. Nämä polyesterit ovat tunnettuja siitä, että niillä on ketjussaan riittävästi toistoyksikköjä, jotta niistä tulisi luonteeltaan amorfisia, esimerkkeinä voidaan mainita ftalaatti- ja isoftalaattiyksiköt, yksiköt, jotka on johdettu vähintään 4 hiiliatomia sisältävistä alkaanidihapoista (adipaatti, sukkinatti), vähintään 4 hiiliatomia sisältävät yksiköt, jotka on johdettu haarautuneista alifaattisista dioleista (neopen-tyyliglykoli) tai sykloalifaattisista dioleista (sykloheksaanidimetanoli). Tällöin voidaan käyttää amorfisia kopolyestereitä, jotka sisältävät useita edellä mainitun kal-

taisia yksiköitä ja niin vähän etyleeniglykolitereftalaattiyksiköitä ettei niistä tule kiteytyviä. Ei-rajoittavina esimerkkeinä voidaan mainita amorfiset kopolyesterit, jotka on johdettu tereftaalihaposta, etyleeniglykolista tai sykloheksaanidimetanolista tai amorfiset kopolyesterit, jotka on johdettu tereftaalihaposta, isoftaalihaposta, etyleeniglykolista tai neopentyyliglykolista.

On mahdollista, ilman että poiketaan keksinnön piiristä, yhdistää kaksi tai useampi ei-sulfonoitu polyesteri sulfonoituun kopolyesteriin. Voitaisiin siis käyttää terniäristä seosta, joka sisältää kiteytyvää polyesteriä (a), sulfonoitua kopolyesteriä (b) ja amorfista ei-kiteytyvää polyesteriä (c).

Kun käytetään sulfonoidun kopolyesterin ja kiteytyvän polyesterin ja/tai ei-kiteytyvän amorfisen polyesterin seoksia, sulfonoidun kopolyesterin määrä seoksessa riippuu suuressa määrin sulfonoidun kopolyesterin ominaisuuksista (oksisulfonyyliryhmiä sisältävien toistoryhmien määrä, reologiset ominaisuudet, liimautuvuuslämpötila). Se valitaan yleensä niin että primaarikerros tarttuu hyvin tukikerrokseen ja että sen reologiset ominaisuudet ja/tai liimautuvuuslämpötila sallivat komposiittikalvon helpon valmistamisen koekstruoimalla. Sulfonoituun kopolyesteriin lisättävän ei-sulfonoidun polyesterin osuus valitaan mieluiten siten että oksisulfonyyliryhmiä sisältävien toistoyksikköjen määrä lopullisessa seoksessa suhteessa samanluonteis-

ten toistoyksikköjen kokonaismäärään olisi noin 2-10 %, jolloin seoksen tartuntaominaisuudet ovat hyvät. Tarvittaessa ei-sulfonoidun polyesterin määrä voidaan valita siten, että saadun seoksen liimautuvuuslämpötilaksi tulee yli 100 °C ja/tai että sen reologisen ominaisuudet muistuttavat mahdollisimman paljon tukikalvon (A) polyesterin reologisia ominaisuuksia. Yleensä kun käytetään kiteytyvää polyesteriä (a) tai ei-kiteytyvää amorfista polyesteriä (c), (a):n tai (c):n suhde seoksessa sulfonoidun kopolyesterin (b) kanssa on 20-80 % kokonaispainosta, mieluiten 40-60 % seoksen painosta. Kun terniäärinen seos sisältää sekä kiteytyviä polyestereitä (a), sulfonoituja kopolyestereitä (b) että ei-kiteytyviä amorfisia polyestereitä (c), (a):n, (b):n ja (c):n painosuhteet seoksessa saisivat olla:

- (a) 30-65 % seoksesta
- (b) 15-60 % seoksesta
- (c) 10-55 % seoksesta

ja mieluiten ne saisivat olla:

- (a) 35-60 % seoksesta
- (b) 20-55 % seoksesta
- (c) 10-50 % seoksesta.

Sulfonoitujen kopolyestereiden ja ei-sulfonoitujen polyestereiden seosten käyttö on erityisen edullista myös silloin kun tahdotaan tehdä kerros (B) jonkin verran karheak-

si täyteaineiden avulla. Silloin tarvitaan vain polyestieriä (a) ja/tai (c), joka sisältää sopivaksi katsotun määrän täyteainetta. Kalvonvalmistajan ei siis tarvitse enää käyttää monia erilaisia sulfonoituja kopolyestereitä.

On mahdollista, ilman että poiketaan keksinnön piiristä, käyttää kerroksen (B) valmistamisessa seosta, joka sisältää vähintään kahta sulfonoitua kopolyestieriä, jotka eroavat toisistaan sisältämiensä toistoyksikkäjen luonteen ja/tai oksisulfonyyliryhmiä sisältävien toistoyksikköjensä määrän suhteen. Jos käytetään seoksia, joissa on sekä (b):tä että polyesteri (a):ta ja/tai (c):tä, voitaisiin jopa käyttää seoksia, jotka sisältävät kahta tai sitä useampaa polyestieriä (a) tai kahta tai sitä useampaa polyestieriä (c).

Kerrokset (A) ja/tai (B) voivat sisältää hienoja hiukkasia, joiden tarkoituksena on säädellä niitä sisältävän kalvon karheutta, tehdä niistä hyvin liukuvia.

Läsnä olevat täyteaineet voivat olla polymeerikokoonpanoon lisättyjä hienoja hiukkasia ja/tai hiukkasia, jotka tulevat katalyyttijäämistä tai saostusapuaineista. Mieluiten karheutta säädellään lisäämällä polymeerikokoonpanoon hienoja inerttejä partikkeleita.

Partikkeleiden määrät ovat sellaisia, että kaikkiaan kerros sisältää 0,05 - 1, mieluiten 0,02 - 0,5 painoprosent-

tia hiukkasia. Yleensä hiukkasten läpimitta on 0,1 - 5 mikrometriä, mieluiten 0,2 - 3 mikrometriä.

Lisättyjen interttien partikkeitten luonne voi vaihdella paljonkin. Ne voivat olla mineraalihiukkasia (alkuaineiden jaksollisen järjestelmän II, III ja IV ryhmien alkuaineiden oksideja tai suoloja) tai polymeerihiukkasia. Esimerkkinä käytetyistä täyteaineista voidaan mainita piiksidi, silikoaluminaatit, kalsiumkarbonaatti, MgO , Al_2O_3 , $BaSO_4$ ja TiO_2 . On tietysti mahdollista käyttää useamman täyteaineen seosta.

Kun kerros (B) muodostuu polyestereitten (b) ja (a) ja/tai (c) seoksesta ja sisältää hienojakoisia partikkeleita, ne voidaan lisätä seoksen muodostavan yhden tai useamman polyesterin mukana. Kuitenkin, ja tämä on eräs tämän keksinnön eduista, käytännössä on suositeltavaa, että lisäaineet tulevat ei-sulfonoidun polyesterin mukana. Vain vaihtelemalla täyteaineita sisältävän komponentin a) ja/tai c) määrää seoksessa ja/tai (a):n ja/tai (c):n täyteainepitoisuutta saadaan pintaominaisuuksiltaan vaihtelevia kerroksia (B), ei siis tarvita monenlaisia täyteaineita sisältäviä komponentteja (b).

Erään tämän keksinnön mukaisen toteutusmuodon mukaan kerrokset (A) ja/tai (B) voivat lisäksi sisältää erilaisia lisäaineita, joita yleisesti käytetään kalvoteknologiauksessa, esimerkiksi lämmönkestävyyttä lisääviä aineita, joiden avulla kalvot saadaan uudelleen kierrätettäviksi.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä kerros tai kerrokset (B) koekstruoidaan paikalleen tukikalvolle (A). Kalvot saadaan syöttämällä ensimmäiseen rakosuuttimeen kiteytyvää polyesteriä, josta muodostuu amorfisia kalvoja, jotka muuttuvat kiteisiksi tai puolikiteisiksi kuumavenytyskäsittelyn ja sitä seuraavan lämpöfiksaation jälkeen ja samaan aikaan ekstruoidaan sulfonoitu kopolyesteri tai mahdollinen sulfonoidun kopolyesterin ja ei-sulfonoidun polyesterin seos vähintään yhdessä toisessa rinnakkain ensimmäisen suuttimen kanssa ja sen välittömässä läheisyydessä sijaitsevassa suuttimessa. Jälkimmäinen voidaan valmistaa millä tahansa tunnetulla sekoitus- ja homogenointimenetelmällä yhdessä tai useammassa vaiheessa. Se voidaan valmistaa juuri ennen ekstruointia sulattamalla ainesosat korkeassa lämpötilassa tai se voidaan valmistaa etukäteen ekstruoimalla, rakeistamalla ja sulattamalla se jälleen mahdollisen diluoinnin jälkeen kiteisten, puolikiteisten tai kiteytetyvien polyesterirakeiden kanssa. Binääriseoksen valmistus- ja ekstruointiolosuhteet valitaan siten, ettei seos ala muuttua sattumanvaraisiksi tai jopa segmenttipolymereiksi, niin että jokaisen seoksen ainesosan erityisominaisuudet muuttuisivat paljon tai häviäisivät (esimerkiksi kiteisyys). Erityisesti aika, jonka seos on puristimessa joka sekoittaa komponentit ja puristamiseen käytetty aika on pidettävä tarpeeksi lyhyinä, jotta polymeerit eivät pääsisi muuttumaan huomattavasti.

Puristetun komposiittikalvon kuumavenytysolosuhteet ovat samat mitä yleensäkin käytetään polyesterikalvojen valmistuksessa. Voidaan siis käyttää yksisuuntaista tai kaksisuuntaista venytystä peräkkäin tai samanaikaisesti kahteen tavallisesti ortogonaaliseen suuntaan tai myöskin voidaan suorittaa vähintään 3 venytysvaihetta, joissa vetosuunta muutetaan joka vaiheessa. Myös yksisuuntaisia venytyksiä voidaan suorittaa useammassa vaiheessa. Venytysvaiheita voidaan yhdistellä esimerkiksi siten, että suoritetaan kaksi peräkkäistä kaksisuuntaista venytystä kummankin venytyksen toteutuessa useammassa vaiheessa.

Mieluiten komposiittikalvolle suoritetaan kaksisuuntainen venytys kahteen toistensa suhteen kohtisuoraan suuntaan. Voidaan esimerkiksi ensin venyttää kalvon liikkumissuuntaan (pituusvenytys) ja sen jälkeen sen suhteen kohtisuoraan (poikittaisvenytys) tai päinvastoin. Yleensä pitkitäisvenytyksen kerroin on 3-5 (eli venytetty kalvo on 3-5 kertaa pitempi kuin amorfinen kalvo), lämpötila 80-100 °C ja poikittaisen venytyksen kerroin on 3-5, lämpötila 90 - 120 °C.

Venytys voidaan myös tehdä samanaikaisesti pituus- ja poikkisuuntaan, kerroin 3-5, lämpötila 80-100 °C.

Säätelämällä venytyolosuhteita voidaan määrätä pinnalle erityisominaisuuksia, esimerkiksi jotain kohoumaa ympäröivät ontelot. Erityisten pinnanmuotojen mahdollisuus riippuu myös valitusta polymeeristä ja sen apuaineista.

Koekstruusiassa syntynyt komposiittikalvo, jolle PVDC-vesiliuosta levitetään, on ohut, sen paksuus on alle 50 mikrometriä, mieluiten 5-40 mikrometriä. Siinä voi olla vain yksi kerros (B) tai kaksi kerrosta (B) (yksi kerros (B) tukikerroksen (A) molemmin puolin). Jos kerroksia (B) on kaksi, ne voivat olla samanlaiset tai erilaiset. Kerrokset (B) voivat erota toisistaan sen suhteen minkälaisia sulfonoidut polyesterit ovat luonteeltaan ja/tai onko läsnä täyteaineita ja/tai mikä on täyteaineiden pitoisuus ja/tai vielä sakeutensa suhteen. Kun koekstruoidussa komposiittikalvossa on vain yksi kerros (B), kerroksen (A) toisella pinnalla voi olla kerros (D), joka eroaa sekä kerroksesta (A) että kerroksesta (B). Kerros (D) voi erota kerroksesta (A) sen muodostavan polyesterin suhteen ja/tai sen suhteen onko jommassa kummassa kerroksessa täyteaineita ja/tai täyteaineiden luonteen ja/tai raakoostumuksen ja/tai pitoisuuden suhteen. Näin käytettävissä on helppo keino, jonka avulla voidaan säädellä ekstruoidun komposiittikalvon kerroksen (B) vastakkaisella puolella olevan pinnan ominaisuuksia. Voidaan vaihdella karheutta, hankauskerrointa ja kulutuksen kestävyyttä sen mukaan mikä kalvojen lopullinen käyttötarkoitus on.

Koekstruoidun komposiittikalvon primaarisen tartuntakerroksen tai kerroksien (B) päälle levitettävä PVDC-pinnoite muodostuu sellaisesta filmogeenisestä vinylideenikloridipolymeeristä tai -kopolymeeristä, joita yleisesti käyte-

tään polyesterikalvojen päällystämiseen. Käytetään siis polymeerejä, jotka sisältävät vähintään 80, mieluiten vähintään 85 mooliprosenttia vinylideenikloriditoistoyksikköjä. Erityisen hyvin sopivat käytettäväksi kopolymeerit, jotka sisältävät 85-95 % vinylideenikloridiyksikköjä ja 15-5 % yksikköjä, jotka on johdettu yhdestä tai useammasta etyleenimonomeeristä. Mieluiten käytetään vinylideenikloridikopolymeerejä yhdessä tyydyttymättömien etyleenimonomeerien, kuten esimerkiksi akryyli- tai metakryylihappojen kaltaisten akryylimonomeerien kanssa. Tarkoitukseen sopivat erinomaisesti alkyyliaakrylaatit tai -metakrylaatit (metyyli- tai etyyliakrylaatit ja -metakrylaatit) ja akrylonitriili.

Voidaan myös käyttää sellaisia komonomeerejä kuin krotonihappoa tai alempia alkyylikrotonaatteja (jotka sisältävät 1-4 hiiliatomia), maleiinihappoa, fumaarihappoa, itakoni-happoa tai niiden estereitä ja vinyyliestereitä, erityisesti vinyyliaasetaatia. Muita esimerkkejä etyleenimonomeereistä, joita voidaan käyttää yhdessä vinylideenikloridin kanssa, nähdään FR-patentissa 1 255 353.

Tässä keksinnössä käytettävät PVDC-vesilateksi ovat emulsioita tai dispersioita, jotka on saatu käyttäen tavanomaisia polymerointimenetelmiä emulsiossa vesiväliaineessa.

Tällaista menetelmää on kuvattu FR-patentissa 1 254 025. Lateksin kiinteän aineen osuus on yleensä 10-50 painoprosenttia. Se voi sisältää 0,01 - 5 painoprosenttia suhteessa kiinteään aineeseen ainetta, joka parantaa saadun

pinnoitteen liukumisominaisuuksia. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää vahoja, esimerkiksi karnaubavahaa, valaanpäävahaa, palmuvahaa, hydrattua risiiniöljyä tai runsaasti hiiltä sisältäviä rasvahappojen estereitä, esimerkiksi bentsyylistearaattia tai pentaerytritolidistearaattia. PVDC-lateksit voivat sisältää muitakin alan ammattimiehen tuntemia lisäaineita kuten pigmentti-, väri-, täyte-, antistaattisia tai stabiloivia aineita.

Levittäminen koekstruoidulle komposiittitukikalvolle vesilateksin avulla toteutetaan tunnetuin menetelmin, joita on kuvannut esimerkiksi G.L. Booth: *Modern Plastics*, 1958, n:o 9, alkaen s. 91 ja n:o 10, alkaen s. 90.

PVDC-kerroksen paksuus vaihtelee sen mukaan millaisia ominaisuuksia pinnoitteelta toivotaan, erityisesti sen mukaan miten tiiviitä pinnoitekalvojen toivotaan olevan kaasujen ja vesihöyryn suhteen. Yleensä PVDC-pinnoitteen paksuus on noin 0,05 - 10 mikrometriä, mieluiten noin 0,1 - 5 mikrometriä. Tällaisten paksuuksien saavuttamiseksi kuivaainetta käytetään yleensä noin 0,1 - 6 g/m². Kun koekstruoidun tukikalvon kummallakin pinnalla on primaarinen tartuntakerros (B), voidaan levittää vain yksi kerros (B) tai molemmat kerrokset (B) PVDC-lateksin avulla.

Komposiittipolyesterikalvo, jolle PVDC-kerrokset on lisätty, kuivataan tavallisissa lämpötiloissa, joissa vesi poistuu, polymeeripartriikkelit sulavat yhteen jatkuvaksi

kalvoksi ja polymeeri kiteytyy.

Keksinnön mukaisen menetelmän avulla saadaan orientoituneita PVDC-pinnoitepolyesterikalvoja, joissa sanottu pinnoite kiinnittyy erityisen hyvin tukikalvoon. Kalvot soveltuvat hyvin pakkauskääreiksi. Keksinnön toisena kohteena ovatkin juuri tällaiset komposiittikalvot.

Tarkemmin sanoen keksinnön toisena kohteena ovat orientoituneet komposiittipolyesterikalvot, joissa on tukikalvo (A) kiteisestä tai puolikiteisestä polyesteristä. Kalvoissa on vähintään toisella puolella jatkuva primaarinen tartuntakerros (B) ja PVDC-pinnoitekerros (C) sanotun kerroksen (B) päällä. Kalvot ovat tunnetut siitä, että primaarinen tartuntakerros (B) muodostuu vähintään yhdestä kopolyesteristä, joka sisältää useita oksisulfonyyliryhmiä sisältäviä toistoyksiköjä ja että kerros on saatu aikaan koekstruoimalla.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä ja osoittavat kuinka se voidaan toteuttaa käytännössä. Esimerkeissä kiteytyviä, kiteisiä tai puolikiteisiä polyestereitä merkitään a):lla, sulfonoituja kopolyestereitä b):llä ja ei-kiteytyviä amorfisia polyestereitä c):llä. Käytetään seuraavia polymeerejä:

1 Kiteytyvät polyesterit (a)

a1: etyleeniglykolipolytereftalaatti, joka sisältää 1,5 mooliprosenttia dietyleeniglykolia ja jonka viskoosisuus-

luku on 740 mitattuna 25 °C:ssa ortoklorofenolissa.

a2: polyesteri (a1), joka sisältää 0,35 painoprosenttia kaoliniittia, hiukkasten keskiläpimitta 1 mikrometri.

2 Sulfonoidut polyesterit (b)

b1: tämä kopolyesteri valmistetaan seuraavalla tavalla: tunnettuja menetelmiä käyttäen valmistetaan ensin esipolykondensaatti saattamalla reaktioon isoftaalihappo, 5-sulfoisoftaalihappo ja etyleeniglykoli, läsnä katalysaattorina käytetty natriumasetaatti. Esteröinti suoritetaan ilmakehän paineessa 220 °C:ssa ja esipolymerointi 240 °C:ssa.

Valmistetaan myös toinen esipolykondensaatti käyttäen dimetyylitereftalaattia ja etyleeniglykolia, läsnä manganee-siasetaattia. Vaihtoa jatketaan ilmakehän paineessa 225 °C:een asti. Kun esipolykondensaattiin on lisätty fosforoitua stabiloimisainetta ja antimonitrioksidia, se sekoitetaan edellisessä kappaleessa kuvaillun kaltaiseen esipolykondensaattiin. Seosta kuumennetaan 275 °C:een, painetta vähennetään asteittain 66,6 pascaliin asti.

Saatu kopolyesteri valetaan ja rakeistetaan. Sen ominaisuudet ovat:

- isoftaalihappopitoisuus tereftaalihapon (TA) ja isoftaalihapon (IA) seoksessa mooliprosentteina: 60
- 5-sulfoisoftaalihappopitoisuus (IPA) mooleina per 100

moolia ei-sulfonoituja aromaattisia dihappoja (TA/IA):

14 %

- dietyleeniglykolin (DEG) pitoisuus painoprosentteina:

14.

b2: kopolyesteri, jonka koostumus on:

IPA-pitoisuus mooliprosentteina: 3,5

TA-pitoisuus mooliprosentteina: 85

IA-pitoisuus mooliprosentteina: 15

DEG-pitoisuus mooliprosentteina: 15

b3: kopolyesteri, jonka koostumus on:

IPA-pitoisuus mooliprosentteina: 3,5

TA-pitoisuus mooliprosentteina: 85

IA-pitoisuus mooliprosentteina: 15

DEG-pitoisuus mooliprosentteina: 3

sykloheksaanidimetanolipitoisuus mooli-%:na: 7

b4: kopolyesteri, jonka koostumus on:

IPA-pitoisuus mooliprosentteina: 14

TA-pitoisuus mooliprosentteina: 80

IA-pitoisuus mooliprosentteina: 20

DEG-pitoisuus mooliprosentteina: 14

b5: kopolyesteri, jonka koostumus on:

IPA-pitoisuus mooliprosentteina: 3,5

TA-pitoisuus mooliprosentteina: 95

IA-pitoisuus mooliprosentteina: 5

DEG-pitoisuus mooliprosentteina: 1,7

3 Ei-sulfonoidut amorfiset polyesterit c)

c1: käytetään kopolyesteriä kaupalliselta nimikkeeltään Dynapol L 206, valmistaja Dynamit Nobel -yhtiö, tyyppiä TA/IA/etyleeniglykoli/neopenttyliglykoli.

c2: kopolyesteri kaupalliselta nimikkeeltään Kodar PETG 6763, valmistaja Kodak-yhtiö, tyyppiä TA/etyleeniglykoli/sykloheksaanidimetanoli.

4 PVDC-lateksit (L)

L1: lateksi kaupalliselta nimikkeeltään Ixan PA 204, valmistaja Solvay-yhtiö, lateksi sisältää 43 painoprosenttia kiinteitä aineita ja 0,3 painoprosenttia suhteessa kuivaan uutteeseen piioksiditäyteainetta kaupalliselta nimikkeeltään Syloid 72.

L2: lateksi (L1), jota on laimennettu niin että kiinteiden aineiden määrä on 35 painoprosenttia ja joka sisältää 100 g kuivaa uutetta ja 0,3 g Syloid 72:ta.

L3: lateksi (L1), jota on laimennettu niin että kiinteiden aineiden määrä on 30 painoprosenttia ja joka sisältää 100 g kuivaa uutetta ja 0,3 g Syloid 72:ta.

Valmistetaan joukko koeksturoituja komposiittitukikalvoja (F) käyttäen polyestereitä b), a) ja/tai c) ja toimien seuraavasti: Koekstruoidaan kiteytyvä kopolyesteri (a) ja

sulfonoitu kopolyesteri (b) tai (b):n ja (a):n tai ei-ki-
teytyvän amorfisen kopolyesterin (c) seos. Kerroksen (A)
pääsuulakepuristuksessa lämpötila on 275 °C ja kerroksen
(B) sivusuulakepuristuksessa alle 275 °C. Ennen koekstru-
ointia sulfonoidut kopolyesterit (b) kuivataan uunissa ve-
dettömässä ilmassa, varastoidaan ja syötetään inertin kaa-
sun ilmakehässä ruuvisuulakepuristimen sivupuristimeen.

Kun käytetään b):n ja a):n seosta, seos valmistetaan seu-
raavalla tavalla: Polyesteri a) kuivataan 160 °C:ssa kai-
ken kosteuden poistamiseksi. Sulfonoitu kopolyesteri kui-
vataan uunissa vedettömässä ilmassa. Molemmat seoksen ai-
nesosat erityismuodossaan säilytetään ja syötetään vali-
tuissa suhteissa inertin kaasun ilmakehässä ruuvisuulake-
puristimen sivupuristimeen.

Valmistetaan seuraavat orientoituneet komposiittipolyeste-
rikalvot:

(taulukko seuraavalla sivulla)

KALVOT	Kerros A		Kerros B							
	Vert. polyesteri	paksuus μm	Paksuus μm	Sulfonoitu kopolyesteri		Kiteytyvä polyesteri		Amorfinen polyesteri		
				Vert.	Paino- % (1)	Vert.	Paino- % (1)	Vert.	Paino- % (1)	
F1	(a1)	12	1	(b1)	25	-	-	(c2)	75	
F2	(a1)	"	"	(b1)	50	-	-	-	50	
F3	(a1)	"	"	(b2)	100	-	-	-	-	
F4	(a1)	"	"	(b3)	100	(a2)		-	-	
F5	(a1)	"	"	(b4)	25			-	-	
F6	(a1)	"	"	(b2)	100	-	75	-	-	

(1) seoksessa

Esimerkki 1

Pannaan 900 mm leveä kalvo F1 koneeseen, jonka levitysnopeus on 20 m/min, kalvon toiselle pinnalle levitetään kerros lateksia L1, 4 g kuivaa uutetta neliömetrille. Levitetty pinnoite kuivataan panemalla kalvo kuivatustunneliin, vastavirtaan kuumaa ilmapvirtaa kohden. Näin saatu kuiva pinnoitettu kalvo F'1 jäähdytetään ja kelataan. Kela pidetään tavallisessa sopivassa lämpötilassa riittävän pitkän ajan, jotta PVDC saadaan kiteytytymään. Kun kiteytyminen on toteutunut, kalvolle F'1 suoritetaan koe, jolla mitataan PVDC-pinnoitteen tarttuvuutta polyesterialustakerrokseen. Siinä mitataan voima, joka tarvitaan kahden 38 mm leveän kalvon F'1 koepalan erottamiseksi. Kalvot on kiinnitetty toisiinsa lämmön avulla, PVDC-pinta PVDC-pintaa vasten lämpökiinnityskoneessa puristamalla koepaloja 1 sekunnin ajan 1,4 kg/cm² paineella sanotun koneen leuoissa, joissa lämpötila on 140 °C. Näin saatuja koepaloja pidetään 23 °C:ssa ilmakehässä, jonka suhteellinen kosteus on 50. Kun koepaloja on pidetty 3 tai 7 päivää näissä olosuhteissa, kaikille paloille suoritetaan vetokoe, jossa mitataan dynamometrisesti liitoksen tarvitsema irrotusvoima, ilmaistuna newtoneina per senttimetri. Saadaan seuraavat tulokset:

Tilan vakioiminen	Irrotusvoima
3 pv	0,8 N/cm
7 pv	1 N/cm

Esimerkki 2

Valmistetaan kalvo F'2 kalvosta F2 toimien kuten esimerkissä 1 ja mitataan samanlaisissa olosuhteissa saatujen lämpökiinnitettyjen koepalojen tarvitsema irrotusvoima. Saadaan seuraavat tulokset:

Tilan vakioiminen	Irrotusvoima
3 pv	0,8 N/cm
7 pv	0,7 N/cm

Esimerki 3-5

Valmistetaan joukko päällystettyjä PVDC-kalvoja, F'3, F'4 ja F'5 saattamalla 900 mm leveät koekstruoidut kalvot F3, F4 ja F5 nopeudella 150 m/min ilmalevitysteräkoneessa, jonka avulla lisätään lateksia L2, kiinteää ainetta 2 g/m².

Toteutetaan päällystettyjen kalvojen F'3, F'4 ja F'5 koepalat kuten esimerkissä 1. Koepaloja pidetään 3 päivää 38 °C:ssa, ilmankosteus 90 %. Irrotusvoimamittauksissa saadaan tulokset:

Kalvot	Irrotusvoima
F'3	0,8 N/cm
F'4	0,2 N/cm
F'5	0,5 N/cm

Vertailun vuoksi valmistetaan kaksi polyesterikalvoa,

joissa on PVDC-pinnoitteet FC1 ja FC2. Kaksi koronakäsitteltyä kalvoa pinnoitetaan lateksilla L2, kiinteää ainetta 2 g/m². Polyesteritukikalvoon FC1 ei tule primaarista tartuntakerrosta ja tukalvoon FC2 tulee polyuretaanikerros Adcote 376. Kalvojen FC1 ja FC2 koepalat toteutetaan kuten edellä ja niille suoritetaan samanlainen tilan vakiointi samanlaisissa olosuhteissa ja sitten mitataan irrotusvoima. Tulokseksi saadaan:

Kalvo	Irrotusvoima
FC1	0,2 N/cm
FC2	0,2 N/cm

Esimerkit 6 ja 7

Valmistetaan kaksi PVDC-kalvoa F"5 ja F'6, jotka on saatu saattamalla kalvot F5 ja F6 nopeudella 250 m/min levityskoneeseen, jossa on levitystela ja keraaminen silitystanko. Koneessa kalvoille F5 ja F6 levitetään lateksia L3 2 g/m². Päälystettyjä kalvoja käsitellään sitten kuten esimerkissä 1.

Kalvoista F"5 ja F'6 valmistetaan koepalat kuten esimerkissä 1. Koepalolle suoritetaan irrotusvoimaittaukset ilman tilan vakiointia. Tulokset:

Kalvo	Irrotusvoima
F"5	0,82 N/cm
F'6	0,48 N/cm

Vertailun vuoksi valmistetaan PVDC-pinnoitettu polyesterikalvo FC3 lisäämällä lateksia L3, jossa on kiinteää ainetta $0,2 \text{ g/m}^2$ polyesterikalvolle a2, joka on 12 mikrometriä paksu ja jossa on primaarinen tartuntakerros joka pohjautuu polyuretaaniin Adcote 376 ja joka on lisätty sen jälkeen kun polyesteritukikalvolle on suoritettu koronakäsittely. Toimien kuten edellä mitataan irrotusvoima edellä mainitulla lailla valmistetuista koepalosta. Liitoksen irrottamiseen tarvittava voima kohosi $0,43 \text{ N/cm:iin}$.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä, jonka avulla saadaan orientoituneita komposiittipolyesterikalvoja, joissa on tukikalvo (A) kiteisestä tai puolikiteisestä polyesteristä, kalvoissa on jatkuva primaarinen tartuntakerros (B) vähintään toisella pinnalla ja PVDC-pinnoitekerros (C) sanotun kerroksen (B) päällä, menetelmä on t u n n e t t u siitä, että siinä koekstruoidaan kiteytyvä polyesteri (a) ja kopolyesteriin pohjautuva polymeerimateriaali, joka sisältää useita oksisulfonyyliryhmiä sisältäviä toistoyksikköjä, komposiittikalvoksi, jossa on amorfinen polyesterikerros (A) ja vähintään yksi kerros (B), sanottu kalvo jäähdytetään, kuumavenytetään ainakin yhteen suuntaan, venytetty kalvo lämpöfiksoidaan ja sen päälle levitetään PVDC-vesilateksia ja lopuksi kuivataan saatu pinnoite ja kiteytetään PVDC.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiteytyvä polyesteri jota käytetään kerroksen (A) muodostamiseen on tereftaalihapon homopolyesteri tai kopolyesteri, joka sisältää vähintään 80 mooliprosenttia tereftalaattiyksikköjä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiteytyvä polyesteri jota käytetään kerroksen (A) muodostamiseen on etyleeniglykolipolytereftalaatti.

4. Jonkin patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kerroksen (B) valmistamiseen

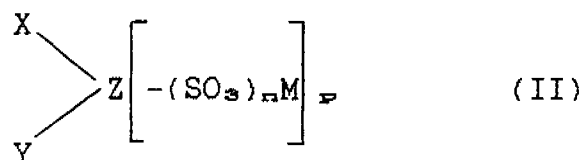
käytetyssä sulfonoidussa kopolyesterissä on useita oksi-sulfonyyliryhmiä, yleinen kaava:



jossa:

- n on 1 tai 2
- M on vetyatomi, alkalimetalli, maa-alkalimetalli, ammoniumkationi tai kvartäärinen ammoniumkationi.

5. Jonkin patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sulfonoidussa kopolyesterissä on useita yksikköjä, jotka on johdettu aromaattisista dihapoista tai niiden johdannaisista, kaava:



jossa:

- n on 1 tai 2
- M on vetyatomi, alkalimetalli, maa-alkalimetalli, ammoniumkationi tai kvartäärinen ammoniumkationi.
- Z on moniarvoinen aromaattinen radikaali
- X ja Y ovat hydroksyyli- tai hydroksoyliradikaaleja tai niiden johdannaisia: alempien alifaattisten alkoholien estereitä tai happohalogenideja (kloridi, bromidi)
- p on kokonaisluku 1 tai 2

6. Jonkin patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfonoidussa kopolyesterissä on useita yksiköjä, jotka on johdettu hydroksisulfonyyliisofthaalihaposta.

7. Jonkin patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfonoidussa kopolyesterissä on lisäksi useita yksiköjä, jotka on johdettu tereftaalihaposta.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfonoidussa kopolyesterissä on samanaikaisesti useita yksiköjä, jotka on johdettu tereftaalihaposta ja useita yksiköjä, jotka on johdettu isofthaalihaposta.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfonoidussa kopolyesterissä isofthaalihaposta johdettujen yksiköiden lukumäärä voi olla jopa 70 % tereftalaatti/isofthalaattiyksiköiden kokonaismäärästä.

10. Jonkin patenttivaatimusten 1-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfonoidussa kopolyesterissä on useita yksiköjä, jotka on johdettu etyleeniglykolista ja/tai sen oligomeereistä, joiden molekyylipaino on alle 600.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfonoidussa kopolyesterissä on useita yksiköjä, jotka on johdettu etyleeniglykolista ja/tai sen oligomeereistä, joiden molekyylipaino on alle 600.

n e t t u siitä, että sulfonoidun kopolyesterin etyleeni-glykolin oligomeereistä johdettujen yksikköjen pitoisuus painoprosentteina on 2-30.

12. Jonkin patenttivaatimusten 1-11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfonoitu kolpolyesteri sisältää oksisulfonyylejä sisältäviä toistoyksikköjä 2-20 prosenttia samanluonteisten toistoyksikköjen kokonaismäärästä.

13. Jonkin patenttivaatimusten 1-12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfonoitua kopolyesteriä käytetään seoksena vähintään yhden ei-sulfonoidun polyesterin tai kopolyesterin kanssa.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ei-sulfonoitu polyesteri tai kopolyesteri kuuluu kiteytyvien polyestereitten ja ei-kiteytyvien polyestereitten ryhmään.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiteytyvä polyesteri on tereftaalihaposta johdettu homopolyesteri tai kopolyesteri, joka sisältää vähintään 80 mooliprosenttia tereftalaattiyksikköjä.

16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ei-kiteytyvä polyesteri on tereft-

taalihaposta johdettu kopolyesteri.

17. Jonkin patenttivaatimusten 1-16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ei-sulfonoidun polyesterin ja sulfonoidun kopolyesterin seoksen pitoisuus painoprosentteina jälkimmäisen kohdalla lasketaan sellaiseksi, että seoksessa läsnä olevien oksisulfonyyliryhmiä sisältävien toistoyksikköjen määrä seoksessa on 2-10 % samassa seoksessa läsnä olevien toistoyksikköjen kokonaismäärästä.

18. Jonkin patenttivaatimusten 1-17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään polymeeriseosta, joka sisältää 20-80 painoprosenttia sulfonoitua kopolyesteriä ja 80-20 painoprosenttia ei-sulfonoitua kopolyesteriä.

19. Jonkin patenttivaatimusten 1-18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesilateksi jota levitetään kerroksen (B) päälle, on sellainen polymeerin emulsio tai dispersio, joka sisältää vähintään 80 mooliprosenttia vinylideenikloridiyksiköitä.

20. Orientoituneet kompleksiset komposiittipolyesterikalvot, joissa on tukikalvo (A) kiteisestä tai puolikiteisestä polyesteristä, kalvoissa ainakin toisella pinnalla jatkuva primaarinen tartuntakerros (B) ja PVDC-pinnoitekerros (C) sanotun kerroksen (B) päällä, kalvot ovat t u n n e t t u t siitä, että jälkimmäinen kerros, (B), muodostuu vähintään yhdestä kopolyesteristä, joka sisältää useita jon-

kin patenttivaatimusten 1-12 mukaisia oksisulfonyyliryhmiä sisältäviä toistoyksikköjä.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen orientoitunut komposiittipolyesterikalvo, t u n n e t t u siitä, että primaarinen tartuntakerros (B) muodostuu seoksesta, jossa on sulfonoitua kopolyesteriä ja vähintään yhtä ei-sulfonoitua polyesteriä tai kopolyesteriä.