

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **78100338.9**

⑤① Int. Cl.²: **C08J5/18**

⑳ Anmeldetag: **10.07.78**

③① Priorität: **13.07.77 JP 83025/77**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **24.01.79**
Patentblatt 79/2

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB LU NL**

⑦① Anmelder: **TORAY INDUSTRIES, INC., 2, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku, Tokio 103 (JP)**

⑦② Erfinder: **Deguchi, Yukichi, c/o Shiga factory TORAY INDUSTRY, 1-1 chome, Sonoyama Otsu-shi, Shiga-ken (JP)**
Yabe, Kenji, c/o Shiga factory TORAY INDUSTRY, 1-1 chome, Sonoyama Otsu-shi, Shiga-ken
Okamoto, Satoru, c/o Shiga factory TORAY INDUSTRY, 1-1 chome, Sonoyama Otsu-shi, Shiga-ken (JP)
Minami, Satoyuki, c/o Shiga factory TORAY INDUSTRY, 1-1 chome, Sonoyama Otsu-shi, Shiga-ken (JP)

⑦③ Vertreter: **Wettlauffer, Willy, Dr. et al, KALLE Niederlassung der Hoechst AG Patentabteilung Postfach 3540, D-6200 Wiesbaden (DE)**

⑤④ **Biaxial gestreckte Polyesterfolie.**

⑤⑦ Biaxial gestreckte Polyesterfolie, die eine ausgezeichnete Haftung gegenüber für Zellglas geeigneten Druckfarben, gegenüber Bindemitteln und gegenüber Kaschierungen aufweist.

Die Folie hat gleichzeitig eine ausgezeichnete Gleitfähigkeit, und ihr Haftvermögen nimmt auch bei längerer Lagerzeit nicht ab. Die Folie ist aufgebaut aus einem Polyester, der 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent an einem oder gleichzeitig mehreren Polyalkylenglykolen enthält, wobei deren durchschnittliches Molekulargewicht bevorzugt bei 500 bis 40 000 liegt.

Miterfindungswesentlich ist, dass die Folie corona-behandelt ist, und zwar in einer Stickstoffatmosphäre, deren Sauerstoffgehalt weniger als 0,1 Volumenprozent beträgt.

Die Einsatzgebiete der Folie liegen bevorzugt in der Herstellung von Verpackungen, Magnetbändern und graphischen Materialien.

EP 0 000 386 A1

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Hoe 77/K 751

Wiesbaden-Biebrich 6. Juli 1978
WLJ-Dr.Kn-df**Polyesterfolie**

Die Erfindung betrifft eine biaxial gestreckte Polyesterfolie mit
ausgezeichneter Bedruckbarkeit, Kochbeständigkeit, Gleitfähigkeit
5 sowie Haftung gegenüber verschiedenen Bindemitteln.

Biaxial gestreckte Polyesterfolien zeichnen sich durch ihre Transpa-
renz, ihre guten mechanischen Eigenschaften und ihre Formbeständig-
keit aus. Sie werden daher allgemein als Verpackungsfolien, als
10 Grundfolien für Tonträger- und Computerfolien, Magnetbänder und für
graphische Zwecke usw. verwendet.

Innerhalb dieser Anwendungsgebiete treten jedoch einige Mängel
auf:

- 15 (1) Zur Bedruckung der biaxial gestreckten Polyesterfolien benötigt
man Spezialdruckfarben. Druckfarben wie sie z.B. für Zellglas
verwendet werden sind nicht für die herkömmlichen Polyester-
folien geeignet.
- 20 (2) Die Polyesterfolien haben ein schlechtes Haftvermögen gegen-
über verschiedenen Bindemitteln, die zur Herstellung von Magnet-
bändern und für graphische Zwecke verwendet werden müssen. Für
diese Anwendungen muß daher eine Grundierung aufgetragen werden.
- 25 (3) Gelegentlich wird eine Coronabehandlung in normaler Luft durch-
geführt (nachfolgend "ACD-Behandlung" genannt), um das Haft-
vermögen gegenüber Druckfarben, verschiedenen Bindemitteln usw.
zu verbessern. Obwohl mit der ACD-Behandlung eine gewisse Ver-
besserung der Anfangshaftung erzielt wird, nimmt das Haftver-
mögen der Folien bei Lagerung infolge Alterung stark ab.
Das bedeutet, daß eine Verbesserung des Haftvermögens durch
30 eine solche Coronabehandlung praktisch unmöglich ist. Außer-

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 2 -

dem wird durch die ACD-Behandlung die Gleitfähigkeit erniedrigt und es kommt daher leicht zum Blocken beim Auf- oder Abwickeln oder bei Weiterbehandlungsverfahren.

- 5 Aus der DE-PS 17 69 534 ist bekannt, daß man insbesondere bei Polypropylenfolien eine Haftverbesserung gegenüber einer heißsiegel-
fähigen Beschichtung, insbesondere einer solchen aus Polyvinyliden-
chloridcopolymerisaten herbeiführen kann, wenn man die Folie einer
Coronabehandlung in Stickstoff oder in Luft-Stickstoffgemischen
10 mit bis zu 15 Volumprozent Sauerstoff unterwirft. Diese Patentschrift
konnte jedoch keinen Hinweis auf die vorliegende erfindungsgemäße
Folie geben.

- Es stellte sich somit die Aufgabe, eine biaxial gestreckte Polyester-
15 folie zu schaffen, die die genannten Mängel der bisherigen Folien
nicht aufweist.

- Gelöst wird die gestellte Aufgabe durch eine biaxial gestreckte
und in Stickstoffatmosphäre coronabehandelte Polyesterfolie, deren
20 kennzeichnendes Merkmal darin besteht, daß sie aus einem Polyester
aufgebaut ist, der 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent Polyalkylenglykol
enthält.

- Die erfindungsgemäße Folie hat die nachfolgend beschriebenen hervor-
25 ragenden Eigenschaften:

- (1) Die Folie weist eine ausgezeichnete Haftung gegenüber den be-
kannten Druckfarben für Zellglas auf. Darüber hinaus hat eine
mit Polyäthylen kaschierte Folie bei der Verwendung als Ver-
packungsmaterial eine ausgezeichnete Kochbeständigkeit.
30 (2) Die Haftung der Folie gegenüber verschiedenen Bindemitteln ist

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 3 -

so gut, daß sie keine Grundierung benötigt. Schwierigkeiten beim Beschichtungsvorgang werden infolgedessen vermindert, und die Produktivität ist im Vergleich zu herkömmlichen Polyesterfolien verbessert.

- 5 (3) Die Folie hat eine gute Gleitfähigkeit.
(4) Das Haftvermögen der Folie nimmt bei Lagerung infolge Alterung nicht ab.

Zu den innerhalb der Erfindung verwendbaren Polyalkylglykolen gehören: Poly-(alkylenoxid)-glykole, z.B. Poly-(äthylenoxid)-glykol
10 (PEG), Poly-(propylenoxid)-glykol (PPG), Poly-(tetra-methylenoxid)-glykol (PTMG), Copolymerisate von Äthylenoxid mit Propylenoxid (PEG · PPG), Polyglykolderivate mit Alkoxygruppen, z.B. Methoxygruppen, erhalten durch Substitution der Hydroxylgruppen von Poly-
15 (alkylenoxid)-glykolen und Poly-(phenoxyäthylen)-glykol.

Ein oder gleichzeitig mehrere dieser Polyalkylenglykole können erfindungsgemäß verwendet werden; dabei sind PEG, PPG, PEG · PPG und PTMG besonders geeignet.

20

Im Hinblick auf die Transparenz und das Haftvermögen der Folie sind im allgemeinen Polyalkylenglykole mit durchschnittlichen Molekulargewichten von 500 bis 40 000, vorzugsweise von 800 bis 30 000, geeignet. Im Falle von PEG z.B. 800 bis 30 000 (vorzugsweise 1 000 bis
25 20 000), im Falle von PEG · PPG 5 000 bis 30 000 (vorzugsweise 8 000 bis 20 000) und im Falle von PTMG 600 bis 5 000 (vorzugsweise 800 bis 4 000).

Bei einem Molekulargewicht unter 500 sind die Thermostabilität, die
30 Formbeständigkeit bei hoher Temperatur und das Haftvermögen der her-

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 4 -

gestellten Folie schlecht. Bei einem Molekulargewicht über 40 000 dagegen weist die Folie eine mangelhafte Transparenz und ein schlechtes Haftvermögen auf.

5 Der Gehalt an Polyalkylenglykolen liegt zwischen 0,1 und 3,0 % (vorzugsweise 0,3 bis 2,5 %), bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyesters. Bei einem Gehalt von weniger als 0,1 Gewichtsprozent ist die Verbesserung des Haftvermögens nicht ausreichend. Ein Gehalt von über 3,0 Gewichtsprozent führt dagegen zu einer Beeinträchtigung
10 der Formbeständigkeit und der Transparenz der Folie. Außerdem nimmt das Haftvermögen der Folie durch eine Kochbehandlung beim Einsatz als Verpackungsmaterial oder durch Alterung unter hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit stark ab. Insbesondere wird die Folie bei der Kochbehandlung leicht trüb.

15 Der innerhalb dieser Erfindung verwendete Begriff "Polyalkylenglykole enthaltender Polyester" bezieht sich auf Polyester mit copolymerisierten Polyalkylenglykol-Einheiten, von denen jedoch ein Teil aus einer Mischung von Polyester mit Polyalkylenglykolen bestehen kann, sofern die Menge so gering ist, daß das Haftvermögen
20 der Folie nicht darunter leidet.

Die Polyalkylenglykole können zum Zeitpunkt des Esteraustausches und/oder der Veresterung und/oder der Polykondensation und/oder un-
25 mittelbar vor Abschluß der Polykondensation zugegeben werden.

Der in dieser Erfindung beschriebene Polyester baut sich aus Resten zweibasiger Säuren und Resten von Glykolen auf. Mindestens 90 Molprozent der Säurereste sind Terephthalsäureeinheiten. Polyäthylen-
30 terephthalat (PET) oder PET-Copolymerisate sind bevorzugt.

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 5 -

Der auf diese Weise hergestellte, Polyalkylenglykole enthaltende Polyester wird dann nach den üblichen Folienherstellungs- und -streckverfahren zu einer biaxial gestreckten Folie verarbeitet, z.B. durch aufeinanderfolgendes biaxiales Strecken, gleichzeitiges
5 Strecken oder nach Verfahren, bei denen nach dem biaxialen Strecken ein zweites Längsstrecken durchgeführt wird.

Die erfindungsgemäße biaxial gestreckte Polyesterfolie hat, je nach Verwendungszweck, im allgemeinen Dicken von 2 bis 700 μm , vor-
10 zugsweise 4 bis 200 μm .

Die biaxial gestreckte Folie wird dann in einer im wesentlichen aus Stickstoff bestehenden Atmosphäre, in der die Sauerstoffkonzentration weniger als 0,1 Volumprozent ausmacht, einer Coronabehandlung
15 unterzogen (nachfolgend als "NCD- Behandlung" bezeichnet). Bei der NCD-Behandlung ist die Behandlungsatmosphäre (insbesondere die Konzentration des Restsauerstoffs) von Bedeutung. Liegt die Konzentration des Restsauerstoffs über 0,1 Volumprozent, so ist die Verbesserung des Haftvermögens nicht ausreichend, und das Haft-
20 vermögen der Folie nimmt durch den Alterungseffekt stark ab, außerdem wird die Gleitfähigkeit der Folie verschlechtert. Das bedeutet, daß die Konzentration des Restsauerstoffs unter 0,1 Volumprozent (vorzugsweise unter 0,05 Volumprozent) liegen muß. Als Ergebnis dieser Behandlung zeigt die Folie praktisch keine Verminderung
25 des Haftvermögens durch den Alterungseffekt.

Bei der NCD-Behandlung kann die an die Elektrode anzulegende Spannung ein Wechselstrom beliebiger Wellenform sein. Eine Sinus-
welle mit einer Spannung von 5 bis 70 kV (von Spitze zu Spitze) und
30 einer Frequenz von 50 Hz bis 50 MHz ist vorteilhaft. Die Summe

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 6 -

der auf die Folie aufgebrachten elektrischen Energie kann im allgemeinen zwischen 10 und 100 W·min (vorzugsweise 15 bis 60 W·min) pro Quadratmeter zu behandelnder Folienoberfläche betragen.

- 5 Die elektrische Energie kann entweder in einem Arbeitsgang oder in mehreren Stufen aufgebracht werden. Bei extrem dünnen Folien sollte die Aufladung mit elektrischer Energie in mehr als zwei Stufen innerhalb einer Behandlungsreihe aufgeteilt werden, denn es besteht die Gefahr, daß Falten und Durchschläge auftreten.

10

Im Hinblick auf die Bedruckbarkeit und die Haftung gegenüber Bindemitteln ist ein Energieaufwand von mehr als 10 W·min/m² bevorzugt. Andererseits sollten unter 100 W·min/m² an Energie aufgewandt werden, da sonst die Bedruckbarkeit oder die Haftung gegenüber Bindemitteln durch "Überbehandlung" abnehmen. Ein Energieaufwand unter 15 100 W·min/m² ist auch mit Rücksicht auf die Verbundfestigkeit einer mit Polyäthylen kaschierten Folie nach der Kochbehandlung, die Blockneigung, die Gleitfähigkeit, die Faltenbildung usw. bevorzugt.

- 20 Um bei der NCD-Behandlung die maximale Wirksamkeit zu erzielen, sollte diese Behandlung im Ablauf der Folienherstellung zwischen dem biaxialen Verstrecken und dem Aufwickelvorgang durchgeführt werden. Die NCD-Behandlung kann jedoch auch nach dem Aufwickeln stattfinden.

25

Es ist zwar nicht ersichtlich, aus welchem Grund die Polyesterfolie nach dieser Erfindung solche ausgezeichneten Eigenschaften in Bezug auf Haftvermögen, Gleitfähigkeit, Kochbeständigkeit usw. aufweist, im folgenden wird aber anhand von Daten dargelegt, daß die Ergebnisse dieser Erfindung mit den herkömmlichen Techniken nicht er-

30

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 7 -

reicht werden können.

Erstens weist eine unbehandelte biaxial gestreckte, Polyalkylen-
glykole enthaltende Polyesterfolie keine so starke Verbesserung des
Haftvermögens, insbesondere der Haftung gegenüber Druckfarben für
5 Cellulosefolien, Bindemitteln, z.B. Nitrocellulose, Copolymeri-
sate aus Vinylchlorid und Vinylacetat usw. auf. Wird an der Poly-
alkylenglykole enthaltenden Folie zur Verbesserung des Haftver-
mögens die ACD-Behandlung durchgeführt, so wird zwar die anfäng-
liche Haftung verbessert, die behandelte Folie weist jedoch im
10 praktischen Gebrauch einige Mängel auf, z.B. erstens eine erheb-
liche Verminderung des Haftvermögens durch Alterung unter hoher
Temperatur und hoher Feuchtigkeit, und zweitens eine schlechte
Kochbeständigkeit der kaschierten Folie.

15 Außerdem zeigt sich bei der NCD-Behandlung an der herkömmlichen
biaxial gestreckten Polyesterfolie folgendes:
Wenn die bei der NCD-Behandlung angewandte elektrische Energie ge-
ring ist, wird das Haftvermögen nicht genügend verbessert. Ist die
elektrische Energie dagegen hoch, so weist die Folie Mängel auf,
20 z.B. eine schlechte Gleitfähigkeit, eine starke Verminderung des
Haftvermögens durch Alterung unter hoher Temperatur und hoher
Feuchtigkeit und eine mangelhafte Kochbeständigkeit der kaschierten
Folie. Eine Polyesterfolie mit ausreichendem Haftvermögen kann also
nicht erzielt werden.

25 Nur wenn die spezifische Oberflächenbehandlung an einer Polyester-
folie mit den bestimmten, in dieser Erfindung beschriebenen Be-
standteilen ausgeführt wird, kann man die eingangs erwähnte Folie
mit den hervorragenden Eigenschaften herstellen.

30 Die erfindungsgemäße Polyesterfolie kann weitgehend in den Anwen-

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 8 -

dungsgebieten eingesetzt werden, in denen ein ausgezeichnetes Haftvermögen und eine sehr gute Gleitfähigkeit ohne Beeinträchtigung der guten Eigenschaften der herkömmlichen biaxial gestreckten Polyesterfolien verlangt werden. Sie kann z.B. für
5 Verpackungszwecke, für Magnetbänder und für graphische Zwecke verwendet werden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, und es werden Verfahren zur Beurteilung der Folieneigenschaften genannt.
10

1. Bedruckbarkeit

Eine Druckfarbe für Zellglas ("CC-uni" weiß, Hersteller Tokyo Ink Co.) wird mit Dosierstäben oder Rasterwalzen in einer etwa 3 g/m²
15 dicken Druckschicht auf die behandelte Folienoberfläche aufgedruckt. Die so bedruckte Folie wird während einer Minute bei 60°C getrocknet. Unmittelbar nach dem Bedrucken und Trocknen oder nach 48-stündiger Alterung bei einer Temperatur von 50°C und 100% relativer Feuchtigkeit wird ein Schälversuch mit einem Klebestreifen
20 auf Zellglasbasis ("Cellotape", Hersteller Nichiban Co.) durchgeführt.

Die Beurteilungskriterien sind wie folgt:

5: Die Druckfarbenschicht ist nach dem Schälversuch völlig unversehrt.

25 - ausgezeichnete Haftung -

4: Mehr als 90% Fläche der Druckfarbenschicht verbleiben nach dem Schälversuch.

- gute Haftung -

30

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 9 -

- 3: Zwischen 75% und 90% Fläche der Druckfarbenschicht verbleiben nach dem Schälversuch.
- befriedigende Haftung -
- 5 2: Zwischen 50% und 75% Fläche der Druckfarbenschicht verbleiben nach dem Schälversuch.
- unzureichende Haftung -
- 10 1: Weniger als 50% Fläche der Druckfarbenschicht verbleiben nach dem Schälversuch.
- schlechte Haftung -
- 15 2. Polyäthylen-Kaschierversuch
- 20 Auf die zuvor wie in 1. mit der Druckfarbe für Zellglas bedruckte Folie wird ein Urethan-Grundiermittel ("Nippollan" 3016 und "Coronate" L, Hersteller Nippon Polyurethane Co.) in einer etwa $0,8 \text{ g/m}^2$ dicken Schicht aufgetragen. Die vorgestrichene Folie wird dann wie in 1. getrocknet und anschließend mit Polyäthylen ("Sumikathene" L 705, Hersteller Sumitomo Chem.Co.) in einer Schichtdicke von $50 \mu\text{m}$ extrusionsbeschichtet. Die Verbundfestigkeit zwischen dem Träger und den Kaschierungsschichten wird unter verschiedenen Bedingungen gemessen.
- 25 Beispiel 1
- (1) Polymerisation des copolymerisierten PEG-Einheiten enthaltenden PET
-
- 30 Die folgenden Materialien werden in einen Autoklaven eingesetzt:

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 10 -

	Dimethylterephthalat	100	Gewichtsteile
	Äthylenglykol	70	Gewichtsteile
	PEG (durchschnittliches Molekulargewicht 6 000)	3	Gewichtsteile
5	Mangangacetat	0,035	Gewichtsteile

Der Esteraustausch wird nach dem bekannten Verfahren ausgeführt. Dem entstandenen Produkt werden Antimontrioxid (0,03 Gewichtsteile) und Trimethylphosphat (0,04 Gewichtsteile) zugesetzt. Die Temperatur des Autoklaven wird allmählich erhöht, während der Druck gleichzeitig allmählich reduziert wird. Die Polykondensation erfolgt schließlich bei einer Temperatur von 287°C und einem Druck von weniger als 0,5 mm Hg. Das so erhaltene Polymerisat (mit 3 Gewichtsprozent PEG) hat eine Intrinsicviskosität von 0,618 (gemessen in o-Chlorphenol bei 25°C) und einen Erweichungspunkt von 258,8 °C (Temperatur, bei der, gemessen nach der Penetrationsmethode, die Prüfnadel 5 mm tief in den polymeren Prüfkörper eindringt, wenn dieser mit einer Geschwindigkeit von 6°C/5 min erwärmt wird).

(2) Polymerisation des copolymerisierten PTMG-Einheiten enthaltenden
PET

Dimethylterephthalat (100 Gewichtsteile), Äthylenglykol (70 Gewichtsteile) und Calciumacetat (0,09 Gewichtsteile) werden in einen Autoklaven eingesetzt, und der Esteraustausch wird nach dem bekannten Verfahren durchgeführt. Anschließend werden PTMG (durchschnittliches Molekulargewicht 2 000, 3 Gewichtsteile), Antimontrioxid (0,03 Gewichtsteile) und Trimethylphosphat (0,04 Gewichtsteile) hinzugefügt. Als Er-

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 11 -

gebnis der Polykondensation unter den gleichen Bedingungen wie in (1) erhält man schließlich ein Polymerisat mit 3 Gewichtsprozent PTMG, einer Intrinsicviskosität von 0,621 und einem Erweichungspunkt von 258,2°C.

5

(3) Polymerisation des copolymerisierte PEG-PPG-Einheiten enthaltenden PET

Esteraustausch und Polykondensation werden wie unter (2) beschrieben durchgeführt, allerdings wird kein PTMG zugesetzt. In einem späteren Stadium des Polykondensationsvorganges, zu dem Zeitpunkt, an dem die Intrinsicviskosität etwa 0,45 erreicht hat, werden 3 Gewichtsteile PEG-PPG (durchschnittliches Molekulargewicht 18 000) hinzugefügt. Die Polykondensation wird noch 50 Minuten fortgesetzt, bei einer Temperatur von 287°C und einem Druck von 0,5 mm Hg. Das erhaltene Polymerisat hat eine Intrinsicviskosität von 0,623, einen Erweichungspunkt von 259,6°C und enthält 3 Gewichtsprozent PEG-PPG.

20 (4) Polymerisation des copolymerisierte PPG-Einheiten enthaltenden PET

Das Polymerisat mit einer Intrinsicviskosität von 0,620, einem Erweichungspunkt von 258,0°C und einem Gehalt an PPG von 3 Gewichtsprozent ergibt sich durch einen Esteraustausch und eine Polykondensation, die in der gleichen Weise durchgeführt werden, wie unter (1) beschrieben.

30

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 12 -

Folienherstellung

Die Polymerisate werden mit Polyäthylenterephthalat in der Weise versetzt, daß sich Mischungen mit einem Gehalt von 0,5 Gewichtsprozent an Polyalkylenglykolen ergeben. Die Mischun-
5 gen (A bis D) werden bei 285°C zu 140 µm dicken gestreckten Folien schmelzextrudiert. Diese Folien werden dann bei 85°C auf das 3,3-fache ihrer ursprünglichen Länge längsgestreckt, anschließend im Querstreckrahmen bei 90°C auf das 3,5-fache ihrer ursprünglichen Breite quergestreckt und bei 220°C thermofixiert.
10 Die Polyesterfolien sind dann 12 µm dick (nachfolgend "Folie A" bis "Folie D" genannt).

Zu Vergleichszwecken wird eine herkömmliche biaxial gestreckte Polyäthylenterephthalatfolie ("Folie E") wie oben beschrieben hergestellt.
15

Oberflächenbehandlung

An den Folien A bis D und E wird eine NCD- bzw. ACD-Behandlung unter den in Tabelle 1 aufgeführten Behandlungen durchgeführt.
20

25

30

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 13 -

Tabelle 1

	Behandlung:	NCD-Behandlung	ACD-Behandlung
5			
	Apparat	Mehrzweck-Oberflächen- behandlungsgerät, Modell FE-X2 (Hersteller:TORAY IND.)	entspricht der linken Spalte
10			
	zugeführtes Stickstoffgas	hochreines Stickstoff- gas (Reinheitsgrad: über 99,999 Volumprozent, Feuchtigkeit: unter 0,03 % rel.Feuchtig- keit	
15			
	Behandlungs- atmosphäre	Stickstoff (Konzentration des Rest- sauerstoffs: ≤0,01 Volumprozent	Luft
20			
	Generator	Hochfrequenzgenerator HF-401 (Hersteller: Kasuga Electric Co.)	entspricht der linken Spalte
25			
	aufgewandte elektrische Energie	30 W·min/m ²	entspricht der linken Spalte

30

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 14 -

Die in Tabelle 2 aufgeführten Auswertungsergebnisse für die Folien lassen folgendes erkennen:

- 5 a) die erfindungsgemäßen Folien besitzen eine ausgezeichnete Bedruckbarkeit und Verbundfestigkeit. Darüber hinaus weisen sie auch unter harten Bedingungen, wie z.B. einer Kochbehandlung oder einer Alterung bei hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit nur eine sehr geringe Abnahme des Haftvermögens auf. Ihr Haftvermögen reicht für den praktischen Gebrauch stets aus.
- 10 b) Bei unbehandelten Folien, an denen keine NCD-Behandlung durchgeführt wird, sind die Bedruckbarkeit und die Verbundfestigkeit unzureichend.
- 15 c) Auch wenn die ACD-behandelten Folien Polyalkylenglykole enthalten, zeigen sie keine großen Verbesserungen; außerdem tritt bei ihnen nach einer Kochbehandlung oder einer Alterung bei hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit eine beträchtliche Verminderung des Haftvermögens ein.
- 20 d) Bei der herkömmlichen PET-Folie ergibt die NCD-Behandlung nur eine sehr geringe Verbesserung des Haftvermögens; die behandelte Folie reicht daher für den praktischen Gebrauch nicht aus.
- 25
- 30

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 15 -

Tabelle 2

Bezeichnung der Probe	copolymerisiertes Polyalkylen	Oberflächenbehandlung	Bedruckbarkeit		Verbundfestigkeit (g/cm)			Bemerkungen
			a	b	c	b	d	
A - 1	PEG	NCD	5	5	170	144	137	erfindungsge- mäßes Produkt
B - 1	PPG	NCD	5	6	171	148	141	"
C - 1	PEG·PPG	NCD	5	5	179	148	139	"
D - 1	PTMG	NCD	5	5	190	155	143	"
E - 1	---	NCD	3	3	90	81	79	Vergleichs- produkt
A - 2	PEG	ACD	4-5	1	158	75	47	"
B - 2	PPG	ACD	4-5	1	163	79	49	"
C - 2	PEG·PPG	ACD	4-5	1	160	82	55	"
D - 2	PTMG	ACD	4-5	1	162	80	58	"
E - 2	---	ACD	2	1	64	39	31	"
A - 3	PEG	unbehandelt	2	2	81	72	70	"
B - 3	PPG	"	2	2	75	70	71	"
C - 3	PEG·PPG	"	2	2	85	76	75	"
D - 3	PTMG	"	2	2	80	74	75	"
E - 3	---	"	1	1	48	40	35	"

a: gemessen unmittelbar nach dem Bedrucken

b: gemessen nach einer 48stündigen Alterung bei 50°C, 100% rel. Feuchtigkeit

c: gemessen nach einer 48stündigen Alterung bei Raumtemperatur und -feuchtigkeit

d: gemessen nach einer 30 Minuten dauernden Kochbehandlung

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 16 -

Beispiel 2

Das mit 5 Gewichtsprozent PEG·PPG (durchschnittliches Molekulargewicht 15 000) copolymerisierte PET wird wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Das resultierende Polymerisat wird mit
5 Polyäthylenterephthalat gemischt und daraus wie in Beispiel 1 biaxial gestreckte Folien mit 0,08 bis 3,5 Gewichtsprozent PEG·PPG angefertigt. Die NCD-Behandlung wird an diesen Folien unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 ausgeführt. Anschließend wird das Haftvermögen dieser Folien bewertet. Die Ergebnisse
10 (Tabelle 3) lassen folgendes erkennen:
Wenn der Gehalt an Polyalkylenglykol unter 0,1 Gewichtsprozent liegt, ist das Haftvermögen nur ungenügend verbessert.
Beträgt der Gehalt dagegen über 3,0 Gewichtsprozent, so ist die Folientransparenz beeinträchtigt, und die Folie zeigt außerdem
15 nach einer Kochbehandlung oder einer Alterung unter hoher Temperatur und Feuchtigkeit eine starke Verminderung des Haftvermögens.

Beispiel 3

Das wie in Beispiel 2 mit PET·PPG copolymerisierte PET (mit
20 5 Gewichtsprozent PEG·PPG) wird mit Polyäthylenterephthalat gemischt und wie in Beispiel 1 zu einer biaxial gestreckten Folie verarbeitet, die 0,6 Gewichtsprozent PEG·PPG enthält und 12 µm dick ist. Zu Vergleichszwecken wird eine herkömmliche biaxial gestreckte Polyäthylenterephthalatfolie von 12 µm Dicke jedoch
25 ohne PEG·PPG-Einheiten in der gleichen Weise hergestellt. Diese Folien werden unter den Bedingungen von Beispiel 1 NCD-behandelt, jedoch mit einem zwischen 10 und 100 W·min/m² variierenden Energieaufwand. Die Ergebnisse (Tabelle 4) lassen folgendes erkennen:
Die NCD-behandelten, erfindungsgemäßen PET-Folien mit Polyalkylenglykolen haben ein ausgezeichnetes Haftvermögen, und zwar nicht
30

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 17 -

nur unmittelbar nach der NCD-Behandlung, sondern auch nach dem Altern. Wenn die NCD-Behandlung dagegen an der herkömmlichen Polyäthylenterephthalatfolie durchgeführt wird, ist das Haftvermögen bei geringer elektrischer Energie nicht in ausreichendem Maße verbessert. Wird im Gegensatz dazu mit hoher elektrischer Energie gearbeitet, so weisen diese Folien eine starke Abnahme der Kochbeständigkeit und der Beständigkeit gegen hohe Temperatur und hohe Feuchtigkeit auf. Dies bedeutet, daß man in diesen Fällen die hier beschriebene Folie mit hervorragender Bedruckbarkeit nicht erzielen kann.

Beispiel 4

An der wie in Beispiel 3 hergestellten biaxial gestreckten Folie mit 0,6 % PEG-PPG werden NCD-Behandlungen unter den Bedingungen der Tabelle 1 ausgeführt, wobei jedoch die Konzentration des Restsauerstoffs in der Behandlungsatmosphäre verändert wird. Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen deutlich, daß die Konzentration des Restsauerstoffs unter 0,1 Volumprozent liegen muß.

20

25

30

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 18 -

30 25 20 15 10 5

Tabelle 3

Bezeichnung der Probe	Gehalt an PEG-PPG (Gewichtsprozent)	Bedruckbarkeit		Verbundfestigkeit (g/cm)				Bemerkungen
		a	b	c	b	d		
C - 4	0,08	4	4	130	124	113		Vergleichsprodukt erfindungsgem. Produkt
C - 5	0,1	5	5	165	147	138		
C - 6	0,3	5	5	176	149	140		
C - 7	1,0	5	5	175	150	139		
C - 8	2,5	5	5	173	148	141		
C - 9	3,0	5	5	170	139	134		"
C - 10	3,5	4	3	166	104	95		Vergleichsprodukt

Die Meßbedingungen a, b, c und d sind die gleichen wie in Tabelle 2

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 19 -

Tabelle 4

Bezeich- nung der Probe	aufgewandte elektr. Ener- gie (W.min/m ²)	Bedruckbar- keit		Verbund- festigkeit (g/cm)	Bemerkungen
		a	b		
C - 11	10	5	4	165 150 140	erfindungsgem. Pro- dukt
C - 12	15	5	5	180 150 143	"
C - 13	30	5	5	182 153 145	"
C - 14	60	5	5	180 148 143	"
C - 15	100	5	5	170 140 131	"
E - 4	10	1	1	51 40 40	Vergleichsprodukt
E - 5	15	2	1	60 52 45	"
E - 6	30	3	3	90 81 79	"
E - 7	60	4	4	100 90 85	"
E - 8	100	5	4	108 75 63	"

Die Meßbedingungen a, b, c und d sind die gleichen wie in Tabelle 2

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 20 -

30 25 20 15 10 5

Tabelle 5

Bezeichnung der Probe	Konzentration des Restsaurestoffes (Vol.-%)	Bedruckbarkeit		Verbundfestigkeit (g/cm)	Bemerkungen
		a	b		
C - 16	0,01	5	5	182	erfindungsgem. Produkt
C - 17	0,05	5	5	181	"
C - 18	0,07	5	4-5	175	"
C - 19	0,1	5	4-5	163	"
C - 20	0,12	5	3	160	Vergleichsprodukt
C - 21	0,2	4-5	1	160	"

Die Meßbedingungen a, b und c sind die gleichen wie in Tabelle 2

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 21 -

Beispiel 5

Polymerisation des mit PEG copolymerisierten PET

Dimethylterephthalat (95 Gewichtsteile), Äthylenglykol (70 Gewichtsteile) und Calciumacetat (0,05 Gewichtsteile) werden gemischt, und der Esteraustausch wird nach dem bekannten Verfahren durchgeführt. Anschließend wird die Temperatur dieser Mischung auf 225°C erhöht, Antimontrioxid (0,04 Gewichtsteile) und phosphorige Säure (0,02 Gewichtsteile) werden hinzugefügt, und die Mischung wird während einer Stunde polykondensiert. Nach dem Zusetzen von PEG (durchschnittliches Molekulargewicht 6 000, 5 Gewichtsteile) wird die Polykondensation dann über etwa drei Stunden bei 280°C, 0,3 mm Hg fortgeführt.

Das entstandene Polymerisat hat eine Intrinsicviskosität von 0,620 und einen Erweichungspunkt von 257°C und enthält 5 Gewichtsprozent an copolymerisiertem PEG.

Folienherstellung

Das obengenannte Copolymerisat wird mit herkömmlichem PET gemischt (Intrinsicviskosität 0,618) und wie in Beispiel 1 zu einer biaxial gestreckten Folie mit einer Dicke von 12 µm verarbeitet. Diese Folie wird nach der NCD-Behandlung ausgewertet. Die Ergebnisse in Tabelle 6 zeigen klar, daß das Zusetzen von PEG zum Zeitpunkt der Polykondensation ebenso wirksam ist wie zum Zeitpunkt des Esteraustausches (wie in Beispiel 1 beschrieben).

Beispiel 6

Polymerisation des mit PEG-PPG copolymerisierten PET

Dimethylterephthalat (100 Gewichtsteile), Äthylenglykol (70 Gewichtsteile), PEG-PPG (durchschnittliches Molekulargewicht 18 000, 3 Gewichtsteile) und Calciumacetat (0,09 Gewichtsteile) werden

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

- 22 -

gemischt, und der Esteraustausch wird nach dem bekannten Verfahren durchgeführt. Dieser Mischung werden Antimontrioxid (0,03 Gewichtsteile) und Trimethylphosphat (0,04 Gewichtsteile) zugesetzt. Die Temperatur wird allmählich erhöht, und die Polykondensation findet schließlich bei 287°C, 0,5 mm Hg statt. Die Intrinsicviskosität dieses Polymerisats ist 0,621, sein Erweichungspunkt liegt bei 259,5°C, und es enthält 3 Gewichtsprozent PEG-PPG.

10 Folienherstellung

Eine biaxial gestreckte Folie mit 0,5 Gewichtsprozent PEG-PPG wird wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Diese Folie wird nach der NCD-Behandlung ausgewertet.

15 Die Ergebnisse in Tabelle 6 zeigen deutlich, daß die Zugabe von PEG-PPG zum Zeitpunkt des Esteraustausches ebenso wirksam ist wie zum Zeitpunkt der Polykondensation.

Tabelle 6

20

Bezeichnung der Probe	copolymerisiertes Polyalkylenglykol	Bedruckbarkeit	
		a	b
A - 4	PEG	5	5
C- 22	PEG-PPG	5	5

25

Die Meßbedingungen a und b sind die gleichen wie in Tabelle 2

30

TORAY INDUSTRIES, INC., Tokio/Japan

Hoe 77/K 751

- A 1 -

Patentansprüche

1. Biaxial gestreckte und in Stickstoffatmosphäre coronabe-
handelte Polyesterfolie, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus
5 einem Polyester aufgebaut ist, der 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent
Polyalkylenglykol enthält.

2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie
aus einem Polyester aufgebaut ist, der aus einer Mischung aus Poly-
10 äthylenterephthalat und einem Copolymerisat, das die Polyalkylen-
glykole enthält, besteht.

3. Folie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß sie aus einem Polyester aufgebaut ist, der als
15 Polyalkylenglykol ein oder mehrere Poly-(alkylenoxid)glykole
enthält.

4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß sie aus einem Polyester aufgebaut ist, der Poly-
20 alkylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht
von 500 bis 40 000, vorzugsweise 800 bis 30 000, enthält.

5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß sie mit einer Energie zwischen 10 und 100 W·min/m² coronabe-
25 handelt ist.

0000386



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 78 10 0338

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>FR - A - 2 295 066 (TOYOTO)</u> * Patentansprüche; Seite 2, Zeilen 13-16 * ---	1-5	C 08 J 5/18
	<u>US - A - 2 744 087 (M.D.SNYDER u.a.)</u> * Patentansprüche; Spalte 4, Zeilen 41-43 * ---	1-4	
	<u>DE - A - 2 431 076 (TOYO BOSEKI)</u> * Patentansprüche * ---		RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl.)
	<u>US - A - 3 309 299 (R.M.MANTELL)</u> * Patentansprüche * ---	1,5	C 08 J 5/18 C 08 G 63/66
	<u>DE - B - 1 769 534 (KALLE)</u> * Patentansprüche * ---	1,5	
	<u>US - A - 3 284 331 (R.T.McBRIDE u.a.)</u> * Patentansprüche; Spalten 7-8; Tabel I, Tabel II * -----	1,5	KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE
	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 25-10-1978	Prüfer VAN GOETHEM	