[B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 134975

NORGE
[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl.² B 29 D 7/24

(21) Patentsøknad nr. 169656
(22) Inngitt 07.09.67
(23) Løpedag 07.09.67

(41) Alment tilgjengelig fra 21.12.68
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 11.10.76

(30) Prioritet begjært 20.06.67, Japan, nr. 39522/67

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til forbedring av egenskapene til polyamidfilmer.

(71)(73) Søker/Patenthaver UNITIKA KABUSHIKI KAISHA,
50, 1-chome, Higashihon-machi,
Amagasaki-shi, Hyogo-ken,
Japan.

(72) Oppfinner MOTOHIRO TSURUTA, Momoyama, Fushimi-ku, Kyoto-shi,
MUTSUO KUGA, Nakagyo-ku, Kyoto-shi,
TAKESHI MASHIMO, Uji-shi, Kyoto-fu,
WAKUO MATSUMURA, Hirakata-shi, Osaka-fu,
Japan.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk patent nr. 491111
Fransk patent nr. 1466715

134975

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til forbedring av egenskapene til polyamidfilmer, ved samtidig biaksial utstrekking, hvorved man oppnår tynne polyamidfilmer av stor renhet. Oppfinnelsen gjelder spesielt en forbedring ved eller modifikasjon av den metode som er beskrevet i fransk patent nr. 1.466.715.

Filmer av termoplastiske harpikser, som polyestere, polypropylen, polyvinylklorid, polyvinylidenklorid, polystyren og polykarbonater er allerede fremstilt ved biaksial utstrekking. Det er imidlertid vanskelig å fremstille polyamidfilmer ved samtidig biaksial utstrekking i teknisk målestokk på grunn av polyamidets vanskelige karakter, som f.eks. skyldes sterke hydrogenbindinger og tendenser til uregelmessighet ved utstrekkingen.

Fransk patent nr. 1.466.715 beskriver en fremgangsmåte for utstrekking av en polyamidfilm, hvor filmen samtidig utstrekkes i langsgående og tverrgående retning ved en temperatur på mellom 70 og 180°C, og minst 35°C under filmens smeltepunkt, hvor forholdet mellom langsgående og tverrgående utstrekkingshastighet ligger mellom ca. 2:1 og 0,5:1, og utstrekkingsforholdet (som definert i det følgende) ligger mellom 16:1 og 4:1.

Filmer fremstilt ifølge fransk patent nr. 1.466.715 er industrielt anvendelig ved f.eks. pakking og i tekstilindustrien, idet filmene har ønskede egenskaper som transparens, stor bruddstyrke, gir et godt grep, har stor lyshet, er gjennomtrengelig for luft og damp, motstår olje, har gode elektriske egenskaper og høy dimensjonsstabilitet.

Foreliggende oppfinnelse er basert på den oppdagelse at polyamidfilmer med spesielt jevn tykkelse og jevne fysikalske

egenskaper, kan fremstilles ifølge fremgangsmåten i fransk patent nr. 1.466.715, der utstrekkingen skjer ved en temperatur på mellom 100 og 180°C og filmen før utstrekking behandles med vann. De fremstilte polyamidfilmer kan f.eks. benyttes ved fremstilling av poser, tape, strimler, bånd og metalliserte filmer.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte til forbedring av egenskapene til polyamidfilmer ved samtidig og biaksial utstrekking, hvorved (a) filmen forbehandles med vann og (b) deretter samtidig utstrekkes med en utstrekningshastighet på mellom 6000 og 100.000 %/minutt i lengde- og tverr-retningen ved en temperatur på fra 100 - 180°C, hvilket er minst 35°C under filmens smeltepunkt, idet forholdet mellom lengde og bredde-utstrekkingshastighetene er fra ca. 2:1 til ca. 0,5:1, og idet utstrekkingsforholdet er fra 16:1 til 4:1, og denne fremgangsmåte er kjennetegnet ved at det til filmen tilsettes vann i en mengde på minst 2 vekt-% av filmen, men under den mengde som skal til for å mette filmen, og ved at filmen deretter forvarmes ved en temperatur som er 10 - 50°C høyere enn utstrekkingstemperaturen.

Foreliggende fremgangsmåte lar seg anvende på i det vesentlige amorfe polyamidfilmer, og spesielt på polyamidfilmer av poly-ε-kaproamid, polyheksametylenadipamid, polyheksametylensebacamid, poly-11-aminoundecanamid eller et kopolymerisert polyamid, eller blandinger av to eller flere slike polyamider. Med betegnelsen "i det vesentlige amorf polyamidfilm" menes en film med en krystallinitet på ikke over 30 %, fortrinnsvis ikke over 25 %, målt før utstrekking ifølge fremgangsmåten, idet polyamider med en krystallinitet på over 30 % lettere utsettes for brudd under utstrekkingen. Krystallinitet defineres som følger:

$$\text{krystallinitet} = \frac{(d_a - d)}{(d_a - d_c)} \times \frac{(d_c)}{(d)} \times 100\ (\%),$$

hvor d betegner filmens egenvekt,
d_c er den krystallinske strukturens egenvekt, og
d_a er egenvekten for filmens ikke-krystallinske struktur.

Nedenstående tabell gir eksempler på lineære polyamider med en krystallinitet på ikke over ca. 25 % eller 30 %, målt ved 25°C.

	d_c	d_a	d(30%)	d(25 %)
polyheksametylenadipamid	1,24	1,09	<1,131	<1,124
poly-ε-kaproamid	1,212	1,113	<1,141	<1,135
poly-11-aminoundecanamid	1,12	1,01	<1,040	<1,035
polyheksametylensebacamid	1,157	1,041	<1,073	<1,067

Polyamidfilmer som kan brukes ved foreliggende fremgangsmåte kan generelt fremstilles ved følgende metoder:

1. Ekstrudering av smeltet polymer (f.eks. T-dyse-prosessen, blåsemetoden, osv.),
2. Metoder som benytter oppløsningsmidler (f.eks. tørrmetoder eller våtmetoder).

(i) Utstrekkingshastighetene som benyttes ifølge oppfinnelsen kan beregnes som følger:

$$\text{Utstrekkingshastighet} = (^{d_1}/_{d_2}) \times 100\ \%/_t$$

hvor d_2 betegner tykkelsen for den utstrukne film, d_1 betegner tykkelsen av filmen før utstrekking, og t betegner den nødvendige tid i minutter for utstrekking av filmen.

Ved foreliggende fremgangsmåte er polyamidfilmens utstrekkingshastighet som nevnt på mellom 6000 og 100.000 %/min., og spesielt gode resultater kan oppnås ved utstrekkingshastigheter på mellom 10.000 og 60.000 %/min.

(ii) Utstrekkingshastighetsforholdet defineres som følger:

Utstrekkings-hastighetsforholdet = forholdet mellom utstrekkingshastigheten i langsgående retning til utstrekkingshastigheten i tverrgående retning. Langsgående og tverrgående utstrekkingshastigheter som benyttes til ovenstående beregning er midlere verdier i langsgående og tverrgående retning fra begynnelsen av utstrekkingen til et hvilket som helst valgt punkt som nås under utstrekkingen. Utstrekkingshastigheter måles ved dette punkt. Med andre ord, når en film med lengde l_1 og bredde h_1 utstrekkes, kan langsgående utstrekkingshastighet og tverrgående utstrekkingshastighet defineres respektivt som følger:

$$(^{l_t}/_{l_1}) \times 100\ \%/_t \quad \text{og} \quad (^{h_t}/_{h_1}) \times 100\ \%/_t,$$

hvor l_t og h_t respektivt er lengden og bredden for den utstrukne

film, som måles etter t minutter fra begynnelsen av utstrekkingen på et valgt punkt på filmbanen.

(iii) Utstrekkingsforholdet. I industriell praksis ved biaksiell og samtidig utstrekking foretrekkes det å definere utstrekkingsforholdet som d_1/d_2, hvor d_2 er den utstrukne filmens tykkelse og d_1 er filmtykkelsen før utstrekking. Betegnelsen brukes her med denne betydning.

(iv) Prosent tykkelsesvariasjon (i det følgende kalt % TV) angir polyamidfilmens jevnhet når det gjelder tykkelsen og defineres som følger:

$$\% \text{ TV} = \frac{t_2 - t_1}{t_o} \times 100 \%$$

hvor t_1, t_2 og t_o respektivt betegner minimum, maksimum og midlere tykkelse for polyamidfilmen og kan måles langs enhver linje fra den ene side til den annen side av polyamidfilmen i tverrgående retning.

En mindre % TV-verdi angir en bedre jevnhet.

Polyamidfilmer fremstilt ved vanlige ekstruderingsmetoder har vanligvis høyere % TV når de utstrekkes på vanlige måter. Man kan imidlertid fremstille polyamidfilmer med en % TV-verdi på under ca. 25 % når stoffer med en % TV på ca. 10 % behandles ifølge foreliggende fremgangsmåte. På den annen side avhenger % TV-verdien for en polyamidfilm av de spesielle betingelser som den behandles ved.

(v) Tykkelsesstabilitet (i det følgende kalt TS) angir forholdet mellom % TV-verdiene før og etter utstrekking. Betegnelsen defineres som følger:

$$TS = Vs/Vi,$$

hvor Vs og Vi angir % TV-verdiene etter og før utstrekking, respektivt.

En TS-verdi på 1 angir at utstrekkingen ikke har påvirket % TV-verdien under utstrekkingen, mens en TS på under 1 angir at % TV-verdien er forbedret ved utstrekkingen.

(vi) Nedbøyninger. Når en termoplastisk film utstrekkes, vil midtpartiet ha en tendens til å synke ned i forhold til kantene. Dette fenomen kan gi opphav til forskjellige ulemper som f.eks. ujevn bruddstyrke og ujevn dimensjonsstabilitet. Nedbøyningen

kan angis ved nedbøyningskurvaturen (i det følgende kalt BC) som defineres som følger: BC = (den avstand som den utstrukne filmens midtparti er sunket ned)/(den utstrukne filmens bredde).

Det er ikke angitt noen tilfredsstillende metode for å hindre nedbøyning av biaksialt utstrukne polyamidfilmer, siden slike biaksiale utstrekkingsmetoder for polyamidfilmer hittil ikke har vært brukt kommersielt. Imidlertid kan slike nedbøyninger med fordel innskrenkes ifølge oppfinnelsen idet man kan fremstille polyamidfilmer med en % TV på under ca. 25 % og en BC på under ca. 0,01.

Ved de tidligere kjente metoder for utstrekking av termoplastiske filmer har innflytelsen av vanninnholdet i filmen før utstrekking på forskjellige egenskaper for den utstrukne film vært fullstendig oversett. Den grunnleggende oppdagelse hvorpå foreliggende oppfinnelse er basert, er at vanninnholdet i en polyamidfilm før utstrekking er av stor betydning, og at forbehandling med vann fulgt av forvarming ifølge oppfinnelsen gir et bedre resultat. De vannmengder som med fordel tilsettes ved forbehandlingen av polyamidfilmen, varierer avhengig av typen polyamidfilm, og kan eksemplifiseres som følger (omtrentlige verdier):

Polyamid	Foretrukket vanninnhold (vekt-% av filmen)
Poly-ε-kaproamid	2-12 % (fortrinnsvis 2-10 %)
Polyheksametylenadipamid	2 - 10 %
Polyheksametylensebacamid	2 - 5 %
Poly-11-aminoundecanamid	2 - 3 %

Disse verdier kan imidlertid variere sterkt, avhengig av temperaturen og de andre betingelser som filmen behandles ved.

Et meget høyt vanninnhold (f.eks. over ca. 10 % i poly-ε-kaproamid eller polyheksametylenadipamid-filmer) kan være uheldig, f.eks. gi opphav til filmbrudd under utstrekking eller dårligere egenskaper for den utstrukne film. På den annen side kan et vanninnhold på under ca. 2 % gi opphav til forskjellige vanskeligheter, som f.eks. ujevnhet.

Man kan tilføre vann til den ekstruderte polyamidfilm, som er absolutt tørr, umiddelbart etter ekstrudering, f.eks. ved hjelp av et vannbad eller en vanndusj.

Større vannmengder kan tilsettes polyamidfilmene i løpet av et kortere tidsrom ved høyere temperaturer, men egenskapene for den utstrukne film kan nedsettes på grunn av øket krystallisasjon i filmen.

Man kan også tilsette vann etter filmdannelsen. Videre kan vannet, om ønsket, inneholde et fargestoff eller et antistatisk middel, osv.

Etter tilsetning av den ønskede vannmengde blir filmen forvarmet i en forvarmingssone hvor atmosfæren holdes ved en temperatur som ligger 10 - 50°C over temperaturen i den påfølgende utstrekkingssone.

Nedenstående tabell 1 viser de resultater som er oppnådd ved forskjellige forsøk, hvor varierende vannmengder først ble tilsatt til en i det vesentlige amorf film av poly-ε-kaproamid (0,1 mm's midlere tykkelse, % tykkelsesvariasjon 8), og filmen ble deretter forvarmet i en forvarmesone hvor atmosfæren ble holdt på 180°C, og ble etterpå samtidig og biaksialt utstrukket i en utstrekkingssone hvor atmosfæren ble holdt på 140°C med en utstrekkingshastighet på omkring 24.000 %/min. og med et utstrekkings-hastighetsforhold på ca. 1, for fremstilling av en film med en tykkelse på omkring 0,01 mm.

Tabell 1

Virkning av vanninnhold på filmens egenskaper

Forsøk nr.	Vanninnhold %	% TV	TS	BC x 525
1	8,3	7	0,9	0
2	6,0	8	1,0	1
3	4,5	9	1,1	1
4	2,0	15	1,9	3
5	1,2	22	2,5	6
6	0,8	24	3,0	15

Det vil fremgå av tabell 1 at et vanninnhold på over 2 % kan gi forbedrede filmer med en meget jevn tykkelse og lave BC-verdier.

Nedenstående tabell 2 viser resultatene som er oppnådd ved forskjellige forsøk hvor vannet først ble tilsatt til en i det vesentlige amorf film av poly-ε-kaproamid (0,1 mm's midlere tykkelse, % tykkelsesvariasjon 8, egenvekt 1,130) i en mengde på 4,5 vekt-%, og filmen ble forvarmet i en forvarmesone hvor

atmosfæren ble holdt på mellom 100 og 200°C, og etterpå utstrukket samtidig og biaksialt i en utstrekkingssone hvor temperaturen lå mellom 100 og 180°C med en utstrekkingshastighet på ca. 24.000 %/min. ved et utstrekkings-hastighetsforhold på ca. 1, for fremstilling av en film med en tykkelse på ca. 0,01 mm.

Tabell 2

Virkning av forvarmingstemperatur og utstrekkingstemperatur på filmegenskapene.

Forsøk nr.	Temperatur av forvarmingssone	utstrekkingssone	% TV	TS	BC x 525
7	200	160	9	1,1	2
8	180	160	12	1,5	3
9	180	140	9	1,1	1
10	160	140	13	1,6	3
11	160	120	12	1,5	4
12	120	100	14	1,7	5
13	180	160	21	2,6	2
14	160	180	23	2,9	3
15	140	140	25	3,1	5

Man vil av tabell 2 se at filmer fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse har en jevn tykkelse og en lav BC-verdi.

I henhold til foreliggende oppfinnelse holdes utstrekkingstemperaturen på mellom 100°C og en temperatur som ikke overstiger 180°C og som ligger minst 35°C under filmens smeltepunkt. Ved utstrekkingstemperaturer på mellom 100 og 180°C kan polyamidfilmer med fordel utstrekkes helt fra begynnelsen med stor utstrekkingsgrad og store utstrekkingshastigheter. Selv om noen polyamidfilmer kan utstrekkes ved en temperatur på over 180°C, opptrer forskjellige ulemper som f.eks. en viss varmenedbrytning ved så høye temperaturer.

Smeltepunkter for flere polyamider er angitt på side 34 i "Mechanical Properties of Polymers" av Lawrence E. Nielsen (Reinhold Publishing Corp., New York, USA, 1962) som følger:

Poly-ε-kaproamid	225°C
Polyheksametylenadipamid	265°C
Poly-11-aminoundecanamid	194°C
Polyheksametylensebacamid	227°C

Utstrekkingshastighetene ifølge foreliggende fremgangsmåte ligger som nevnt mellom 6000 og 100.000 %/min. Ved utstrekkingshastigheter på under 6000 %/min. kan det oppstå ulemper ved ujevn utstrekking og til og med brudd. Utstrekkingshastigheter på over 100.000 %/min. kan også gi opphav til brudd eller uregelmessigheter. På et hvilket som helst punkt på polyamidfilmens overflate må forholdet mellom utstrekkingshastighetene under utstrekking være mellom ca. 2:1 og 0,5:1. Man kan utstrekke polyamidfilmer ved forskjellige utstrekkingshastighetsforhold, men forholdet må holdes mellom 0,5 og 2,0 når forholdet mellom den utstrukne filmens tykkelse og filmtykkelsen før utstrekking skal ligge under 0,25. Utstrekkingsforholdet ligger mellom 16:1 og 4:1. Et utstrekkingsforhold på over 16:1 kan gi opphav til ujevnhet eller delvis brudd i de fremstilte filmer, mens et forhold på under 4:1 også kan gi vanskeligheter. Videre gir et slikt lavt utstrekkingsforhold ikke filmer med spesielt gode egenskaper, og er derfor uegnet for utstrekking av polyamider i teknisk målestokk.

I forbindelse med foreliggende fremgangsmåte kan anvendes en rekke behandlingstrinn som omfatter varmekrymping og varmeherding, hvor man, om ønsket, kan anvende et ytterligere varmeherdingstrinn før varmekrympingen, hvorved man oppnår forbedrede egenskaper og spesielt god dimensjonsstabilitet.

En film som er utstrukket som beskrevet blir fortrinnsvis oppvarmet i ca. 1 sekund til 1 minutt ved en temperatur som ligger mellom ca. 120°C og en temperatur på minst 10°C under filmens smeltepunkt, for å varmeherde filmen og forbedre egenskapene. Varmeherdingstiden avhenger av den utstrukne filmens tykkelse, herdetemperaturen og de ønskede egenskaper for filmen, osv.

En slik utstrukket film har forbedrede egenskaper selv om det er vanskelig å fjerne kast og skjevheter i den resulterende film ved ovennevnte varmeherdingsmetode, spesielt når man ønsker forbedret dimensjonsstabilitet.

Et krympingstrinn kan anvendes for å fjerne skjevheter i den utstrukne film, ved samtidig og biaksial krymping av den utstrukne film ved et krympehastighetsforhold på mellom ca. 0,5 og 2,0, til en krympegrad på mellom ca. 1 og 15 %, og ved en temperatur på mellom ca. 120°C og en temperatur som ligger minst

10°C under filmens smeltepunkt.

Krympeforholdet kan defineres som følger:

$$\text{krympeforhold} = \frac{d_4 - d_3}{d_3} \times 100\ \%$$

hvor d_3 og d_4 er polyamidfilmens tykkelser respektivt før og etter krymping.

Man kan også krympe filmen trinnvis i både langsgående og tverrgående retning på analog måte, som beskrevet ovenfor.

Filmer fremstilt ifølge oppfinnelsen kan brukes uten noen etterbehandling eller finishing, f.eks. i emballasjeindustrien og tekstilindustrien. Filmene fremstilt har gode egenskaper, som stor transparens, gode mekaniske egenskaper som høy bruddstyrke, godt grep, stor lyshet, gjennomtrengelighet for luft og damp, motstandsevne mot olje, gode elektriske egenskaper og stor dimensjonsstabilitet. Foreliggende fremgangsmåte kan utføres kontinuerlig.

Følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen:

Eksempel 1

En i det vesentlige amorf film (midlere tykkelse 0,1 mm, % tykkelsesvariasjon 8, ingen oppstående kanter) av poly-ε-kaproamid (relativ viskositet 2,7, målt ved 25°C i 96 %ig svovelsyre) ble ekstrudert ved en ekstruderingshastighet på 12 m/min. gjennom en forvarmingssone med 2 m lengde, hvor atmosfæren ble holdt på 180°C med vanlig infrarødt-ovner. Den forvarmede film ble deretter samtidig og biaksialt utstrukket med en utstrekkingshastighet på omkring 24.000 %/min. (som ovenfor definert) i omtrent 2,2 sek. gjennom en utstrekkingssone med lengde på omkring 0,9 m, hvor atmosfæren var holdt på 140°C for utstrekking av en film med forstørrelse på omkring 3 i både langsgående og tverrgående retning med et utstrekkings-hastighets-forhold på omkring 1.

Den utstrukne film ble ført med omkring 36 m/min. gjennom en varmeherdingssone på 1 meters lengde hvor atmosfæren var holdt på 180°C og under strekk, slik at bredden ble holdt konstant, og ble deretter ført gjennom en 4 meter lang krympesone hvor atmosfæren ble holdt på 200°C ved hjelp av varm luft med et krympehastighetsforhold på omkring 1, for fremkalling av

en krymping på omkring 6 % i både lengde og bredde, og ble varmeherdet ved gjennomføring gjennom en varmeherdingssone på 1 meters lengde, hvor atmosfæren ble holdt på 200°C ved hjelp av varmluft, og under en gjennomføringshastighet på 36 m/min. under strekk, slik at bredden ble holdt konstant, og ble så luftavkjølt til romtemperatur for fremstilling av en biaksialt utstrukket film med en midlere tykkelse på 0,01 mm.

Nevnte temperaturer ble målt 0,5 cm over filmen i forvarmings- og utstrekkingssonene. Den fremstilte film hadde en jevn tykkelse og vel avbalanserte egenskaper (% tykkelsesvariasjon 7, tykkelsesstabilitet 0,9, nedbøyning 0). Filmen ble metallisert i vakuum med aluminium på vanlig måte og oppviste utmerkede overflateegenskaper.

For sammenligning ble en annen biaksialt utstrukket film fremstilt under samme forhold som ovenfor, bortsett fra at filmen hadde et vanninnhold på 1,2 % før forvarmingssonen.

Denne sammenligningsfilm fikk en ujevn tykkelse (% tykkelsesvariasjon 22, tykkelsesstabilitet 2,5, nedbøyning 6/525) og andre mindre gode egenskaper.

Nedenstående tabell viser egenskapene for den resulterende film ifølge dette eksempel.

Egenskaper

Bruddstyrke:	
lengde	2000 kg/cm^2
bredde	2200 kg/cm^2
Forlengelse	
lengde	90 %
bredde	100 %
Krymping (i luft ved 130°C)	$\geq$ 1 %

Krympingen er angitt som krymping pr. flateenhet ved plasering av en film i varmluft i 30 min. hvor filmen kan krympe fritt uten strekk.

Eksempel 2

En i det vesentlige amorf film (midlere tykkelse 0,1 mm, % tykkelsesvariasjon 10, ingen kantvulster) av poly-ε-kaproamid (relativ viskositet 2,7 målt ved 25°C i 96 %ig svovelsyre) som var ekstrudert på samme måte som beskrevet i eksempel 1, ble dyppet i vann ved 45°C til et vanninnhold på 4,5 % og en

egenvekt på 1,130, og ble ført ved 15 m/min. gjennom en forvarmingssone på 2 meters lengde, hvor atmosfæren ble holdt på 180°C med vanlige varmluft blåseapparater. Filmen ble utstrukket biaksialt og samtidig med en utstrekkingshastighet på omkring 30.000 %/min. gjennom en utstrekkingssone på 2 meters lengde, hvor temperaturen var 140°C oppnådd ved vanlige varmluftblåsere, og utstrukket med en forstørrelse på omkring 4 i både lengde og bredde under et utstrekkings-hastighetsforhold på omkring 1,0 - 1,3.

Den utstrukne film ble ført med en hastighet på 60 m/min. gjennom en varmeherdingssone på 10 meters lengde, hvor atmosfæren ble holdt på 180°C ved hjelp av varmluft og under strekk, slik at bredden ble holdt konstant, og ble deretter nedkjølt til romtemperatur for fremstilling av en biaksialt utstrukket film med en midlere tykkelse på 0,006 mm, % tykkelsesvariasjon 14 og nedbøyningskurvatur 2/525. Den fremstilte film hadde en jevn tykkelse og andre forbedrede egenskaper.

Eksempel 3

En i det vesentlige amorf film (midlere tykkelse 0,1 mm, tykkelsesvariasjon 8, ingen kantvulster) av poly-11-aminoundecanamid (relativ viskositet 2,7 målt ved 25°C i 96 %ig svovelsyre) ble fremstilt ved vanlig T-dyse-metode og dyppet i vann ved 50°C til et vanninnhold på 2,1 % og en egenvekt på 1,030. Filmen ble umiddelbart og med en hastighet på 20 m/min. ført gjennom en forvarmingssone på 2 meters lengde, hvor atmosfæren ble holdt på 160°C. Den forvarmede film ble biaksialt og samtidig utstrukket med en utstrekkingshastighet på omkring 17.000 %/min. gjennom en utstrekkingssone på 2,5 meters lengde, hvor atmosfæren ble holdt på 140°C, og ga en film med en forstørrelse på omkring 3,3 i både lengde og bredde ved et utstrekkings-hastighetsforhold på mellom 0,8 og 1,2.

Den utstrukne film ble med en hastighet på 66 m/min. ført gjennom en varmeherdingssone på 2 meters lengde ved 145°C og under strekk, slik at bredden ble holdt konstant, og ble avkjølt til romtemperatur ved innblåsing av kaldluft. Man fikk en biaksialt utstrukket film med en midlere tykkelse på 0,01 mm, % tykkelsesvariasjon 9 og nedbøyningskurvatur 1/525. Denne film hadde godt avbalanserte egenskaper og en jevn tykkelse, slik at den lettvint kunne vikles opp på en spole og behandles enkelt.

Eksempel 4

En i det vesentlige amorf poly-ε-kaproamidfilm på 0,1 mm tykkelse (tetthet 1,130, % tykkelsesvariasjon 8) ble dyppet i vann for oppnåelse av et vanninnhold på 4,5 % og ble umiddelbart ført med 15 m/min. gjennom en forvarmingssone på 1,5 meters lengde ved 200°C og ble utstrukket med en utstrekkingshastighet på omkring 27.000 %/min. i omkring 2 sek. gjennom en utstrekkingssone på 1,0 meters lengde, hvor temperaturen var 160°C, for utstrekking av en film med en forstørrelse på omkring 3 i både lengde og bredde ved et utstrekkingshastighetsforhold på omkring 1.

Den utstrukne film ble med en hastighet på 45 m/min. ført gjennom en varmeherdingssone hvor atmosfæren ble holdt på 200°C med varmluft og under strekk, slik at bredden ble holdt konstant, hvoretter den ble luftkjølt. Den fremstilte film hadde en midlere tykkelse på omkring 0,01 mm, %-vis tykkelsesvariasjon på 9 og nedbøyningskurvatur på 2/525. Disse verdier viser at den fremstilte film hadde forbedret jevnhet samt andre forbedrede egenskaper.

Eksempel 5

En biaksialt utstrukket film ble fremstilt på samme måte som beskrevet i eksempel 4, bortsett fra at temperaturene i forvarmings- og utstrekkingssonene ble holdt på 160 og 140°C respektivt, og ga en utstrukket film med %-vis tykkelsesvariasjon på 13 og nedbøyningskurvatur på 5/525. Dette eksempel viser at enhver eventuell økning i tykkelsesujevnhet på grunn av nedbøyning kan kontrolleres tilstrekkelig ved foreliggende fremgangsmåte.

Eksempel 6

I en vesentlig amorf film (midlere tykkelse 0,2 mm, % tykkelsesvariasjon 8, vanninnhold 8,6 %, egenvekt 1,132, ingen kantvulster) av poly-ε-kaproamid (relativ viskositet 2,7 målt ved 25°C i 96 %ig svovelsyre), fremstilt ved vanlig T-dysemetode og hvor vannet var tilført på samme måte som beskrevet i eksempel 1, ble med en gjennomføringshastighet på 12 m/min. ført gjennom en forvarmingssone på 2 meters lengde ved 180°C, som ble holdt ved vanlige infrarødt-ovner, og ble samtidig og biaksialt utstrukket med en utstrekkingshastighet på omkring 24.000 %/min. i omkring 2,2 sek. gjennom en utstrekkingssone på

0,9 meters lengde, hvor atmosfæren ble holdt på 160°C ved vanlig infrarødt-ovner, for utstrekking av en film med en forstørrelse på omkring 3, både i lengde og bredde ved et utstrekkingshastighetsforhold på omkring 1.

Den utstrukne film ble med en hastighet på omkring 36 m/min. ført gjennom en varmeherdingssone på 6 meters lengde, hvor atmosfæren ble holdt på 200°C under strekk, slik at bredden ble holdt konstant, og ble deretter luftavkjølt til en biaksialt utstrukket film med en midlere tykkelse på 0,022 mm, % tykkelsesvariasjon på 7 og nedbøyning på 0. Disse verdier viser at filmen hadde godt avbalanserte egenskaper og en meget jevn tykkelse. Det er tydelig at økning i ujevnhet på grunn av utstrekking med fordel kan forhindres ved foreliggende fremgangsmåte.

Eksempel 7

En i det vesentlige amorf film av poly-ε-kaproamid av samme type som beskrevet i eksempel 6, ble behandlet på analog måte som i eksempel 6, bortsett fra at filmen ble gitt et vanninnhold på 2,1 % for fremstilling av en film med midlere tykkelse på 0,022 mm, % tykkelsesvariasjon på 11 og nedbøyning på 5/525. Den fremstilte film viser at økningen i ujevn tykkelse meget vel kan forhindres ved foreliggende fremgangsmåte.

Eksempel 8

En i det vesentlige amorf film (middeltykkelse på 0,225 mm, % tykkelsesvariasjon 4, ingen kantvulster) av poly- -kaproamid (relativ viskositet 2,7 målt ved 25°C i 96 %ig svovelsyre) som var ekstrudert på samme måte som beskrevet i eksempel 1 , ble dyppet i vann ved 52°C til et vanninnhold på 5,0 % og egenvekt på 1,132 og ble deretter ført med en hastighet på 12 m/min. gjennom en forvarmingssone på 2 meters lengde ved 160°C oppvarmet med vanlig infrarødt-ovner, og ble samtidig og biaksialt utstrukket med en utstrekkingshastighet på omkring 24.000 %/min. i omkring 2,2 sek. gjennom en utstrekkingssone på 0,9 m lengde, hvor atmosfæren ble holdt på 140°C ved vanlige varmluftblåser, for utstrekking av en film med forstørrelse på 3 i både lengde og bredde ved et utstrekkings-hastighetsforhold på omkring 1. Den utstrukne film ble med en hastighet på ca. 36 m/min. ført gjennom en varmeherdingssone på 2 meters lengde

ved 200°C under strekk, slik at bredden ble holdt konstant, og ble deretter ført gjennom en krympesone på 2 meters lengde, hvor atmosfæren holdt 190°C, oppvarmet ved hjelp av varmluft, hvor man oppnådde en krymping på 6 % i bredden, og ble deretter varmeherdet ved gjennomføring gjennom en 1 meter lang varmeherdingssone hvor temperaturen ble holdt på 190°C ved hjelp av varmluft ved en gjennomføringshastighet på 36 m/min. under strekk, slik at bredden ble holdt konstant, og deretter ført gjennom en krympesone hvor den første rustfrie stålvalse (diameter 700 mm, overflatetemperatur 180°C) roterte med omkring 16,4 omdreininger pr. minutt og den andre rustfrie stålvalse (diameter 200 mm, overflatetemperatur 180°C) roterte med omkring 54 omdreininger pr. minutt, hvorved man oppnådde en krymping på omkring 6 % i lengderetning, hvoretter filmen ble luftkjølt til romtemperatur for fremstilling av en biaksialt utstrukket film med en midlere tykkelse på omkring 0,025 mm.

Den fremstilte film hadde en jevn tykkelse og godt avbalanserte egenskaper (%-vis tykkelsesvariasjon 8). Filmen ble metallisert i vakuum med aluminium på vanlig måte og hadde utmerkede overflateegenskaper.

Nedenstående tabell viser egenskapene for den dannede film ifølge dette eksempel.

Egenskaper	
bruddstyrke	
lengde	2000 kg/cm^2
bredde	1800 kg/cm^2
Forlengelse	
lengde	100 %
bredde	110 %
Krymping (i luft ved 150°C)	≯1 %

Krympingen er krymping pr. flateenhet ved å plasere filmen 3 min. i varmluft, slik at filmen krymper fritt, uten strekk.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte til forbedring av egenskapene til polyamidfilmer ved samtidig og biaksial utstrekking, hvorved

(a) filmen forbehandles med vann og (b) deretter samtidig utstrekkes med en utstrekkingshastighet på mellom 6000 og 100.000 %/min. i lengde- og tverr-retningen ved en temperatur på fra 100 - 180°C, hvilket er minst 35°C under filmens smeltepunkt, idet forholdet mellom lengde- og bredde-utstrekkingshastighetene er fra ca. 2:1 til ca. 0,5:1, og idet utstrekkingsforholdet er fra 16:1 til 4:1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det til filmen tilsettes vann i en mengde på minst 2 vekt-% av filmen, men under den mengde som skal til for å mette filmen, og ved at filmen deretter forvarmes ved en temperatur som er 10 til 50°C høyere enn utstrekkingstemperaturen.