

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129048



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. C 08 g 53/16

(52) Kl. 39b⁵-53/16

(21) Patentsøknad nr. 166.638

(22) Inngitt 31.1.1967

(23) Løpedag 31.1.1967

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

(44) Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 18.2.1974

(30) Prioritet begjært fra: 1.2.1966 USA,
nr. 524953

(71)(73) PPG Industries, Inc.,
One Gateway Center, Pittsburgh, Pa. 15222, USA.

(72) Jerome Allan Seiner, 600 Worth Street, Pittsburgh,
Pa. 15217, USA.

(74) Siv.ing. Erling Quande.

(54) Fremgangsmåte ved fremstilling av
kontinuerlige, opake filmer.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved fremstilling av kontinuerlige, opake filmer som er ugjennomtrengelige og mikroporøse, men som ikke inneholder pigmenter, som er alminnelig anvendt ved fremstilling av opake filmer.

Opake filmer fremstilles vanligvis ved tilsetning av et pigment, som virker til å gjøre en oppløsning av et filmdannende materiale, som ellers ville bli farveløst eller gjennomsiktig når det støpes som film, opakt. Nødvendigheten av tilsetningen av et middel som gjør filmen ugjennomsiktig, øker omkostningene ved den produserte film. Dessuten vil slike filmer ikke ha større porøsitet enn de ikke-pigmenterte filmer.

Optisk ugjennomsiktighet, f.eks. dekning i en malingfilm, opp-

nås enten ved absorpsjon av det innfallende lys eller ved spredning av det innfallende lys eller ved en kombinasjon av disse to.

Således er sort ugjennomsiktig fordi det absorberer det innfallende lys, og hvitt er ugjennomsiktig fordi det reflekterer det innfallende lys spredt. Lyset enten absorberes eller spredes før det når substratet. Det ideelle hvite pigment er derfor et som ikke har noen absorpsjon og maksimal spredning.

Absorpsjonen avhenger primært av molekylets elektronstruktur såvel som av pigmentpartikkelstørrelsen i forhold til lysets bølgelengde. Spredningen avhenger av de relative brytningsindekser for pigment og bærer såvel som av partikkelstørrelsen av pigmentet i forhold til bølgelengden av det innfallende lys.

En enkel beskrivelse av forholdet mellom spredningen og absorpsjonen og den resulterende refleksjon er gitt av Kubelka og Munk. Ved full utslukning gjelder følgende ligning:

$$\frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (\text{ligning 1})$$

hvor R_{∞} er refleksjonen av en film som er så tykk at en ytterligere forøkelse i tykkelse ikke endrer refleksjonen, K er absorpsjonskoeffisienten og S er Kubelka-Munk-spredningskoeffisienten. Der tas ikke hensyn til overflaterrefleksjoner, og ligningen gjelder kun for intern refleksjon.

Bidragene for mere enn ett pigment i et system er additive, som vist ved følgende ligning:

$$\frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{C_1 K_1 + C_2 K_2 + C_3 K_3 + \dots}{C_1 S_1 + C_2 S_2 + C_3 S_3 + \dots} \quad (\text{ligning 2})$$

hvor C_1 , C_2 og C_3 refererer seg til konsentrasjoner av pigment 1, 2, 3 osv.

Når utslukningen er ufullstendig, gjelder følgende ligning:

$$R = \frac{1 - R_g (a - b \cotg b SX)}{a - R_g + b \cotg b SX} \quad (\text{ligning 3})$$

hvor R er den resulterende interne refleksjon, R_g er refleksjonen av substratet, a er $(S + K)/S$, b er $(a^2 - 1)^{1/2}$, S er spredningskoeffi-

sienten, og X er 1/25,4 ganger tykkelsen av filmen målt i μm .

Kubelka-Munk-spredningskoeffisienten kan beregnes av følgende ligning:

$$SX = \frac{1}{b} \text{Arc cotg} \frac{1 - aR_0}{bR_0} \quad (\text{ligning 4})$$

hvor R_0 er refleksjonen over et sort substrat med 0 prosent refleksjon, a kan finnes fra ligningen:

$$a = \frac{1}{2} \cdot \frac{[R + R_0 - R + R_g]}{R_0 R_g}$$

og b beregnes som ovenfor. I denne ligning svarer R til refleksjonen over et hvitt substrat, og R_g er refleksjonen av substratet som er overtrukket, eller a kan finnes av ligningen:

$$a = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right]$$

K kan finnes av ligningen $K = S(a - 1)$.

Kubelka-Munk-analysen er diskutert nærmere av D. B. Judd i "Color in Business, Science and Industry", John Wiley and Sons, New York 1952, side 314-338, og av D. B. Judd og J. Wyszeccki i "Color and Business, Science and Industry", 2. utgave, John Wiley and Sons, New York 1963, side 387-413.

Der er beskrevet forskjellige fremgangsmåter innen dette fagområde til fremstilling av ugjennomsiktige filmer hvis ugjennomsiktighet avhenger av tilstedeværelsen av et stort antall tomrom i filmen. Slike filmer kan fremstilles ved utfelning av en film fra en emulsjon, dvs. enten en olje-i-vann-emulsjon (U.S. patent 3.108.009) eller en vann-i-olje-emulsjon (U.S. patent 2.739.909). Når der anvendes en vann-i-olje-emulsjon, dvs. en hvori meget små vanddråper er dispergert i en kontinuerlig fase av et filmdannende materiale, utfelles emulsjonen som et overtrekk, og det organiske oppløsningsmiddel som utgjør den kontinuerlige fase av emulsjonen, avdampes. Dette forårsaker gelatinering av det filmdannende materiale og inneslutning av de dispergerte vanddråper. Vannet avdampes derfra, hvorved der blir mikroskopiske tomrom tilbake i filmstrukturen.

Når der anvendes en olje-i-vann-emulsjon, svarer dens filmdannende mekanisme til den ovenfor beskrevne. Et filmdannende materiale oppløses i vann. Derefter emulgeres en organisk væske, som ikke kan

oppløses i det filmdannende materiale, og som ikke er blandbart med vann, i den vandige fase. Emulsjonen støpes som en film og vannet avdampes, hvorved det filmdannende materiale gelatinerer og inneholder små dråper av den organiske væske. Denne væske avdampes derpå, hvorved der oppstår ganske små tomrom i filmstrukturen.

En annen teknikk for å oppnå porøse, ugjennomsiktige, ikke-pigmenterte filmer består i å fremstille en vandig dispersjon av en filmdannende polymer inneholdende et vannoppløselig, organisk oppløsningsmiddel i en mengde som er tilstrekkelig til å oppløse polymeren (U.S. patent 2.848.752). Denne vandige dispersjon støpes som en film, og vannet avdampes hvorved der innesperres små dråper av det organiske oppløsningsmiddel i polymeren. Filmen vaskes derefter for å oppløse de innesperrede små dråper av oppløsningsmidlet, og filmen tørres.

Anvendelsen av emulsjoner gir imidlertid visse problemer nettopp på grunn av emulsjonenes natur. Eksempelvis skal der ved håndtering av en emulsjon tas skritt til å sikre dens stabilitet, dvs. sikre at den ikke brytes, før den anvendes til utfelning av en film. Dette krever ofte anvendelse av emulgeringsmidler. Emulgeringsmidler som er tilstede i filmen, nedsetter imidlertid dennes fysikalske egenskaper, som dens vannfrastøtning og dens slitestandsdyktighet. Ennvidere kan der bare anvendes filmdannende materialer som er i stand til å emulgeres lett, i et slikt system. Videre avhenger størrelsen av de dannede tomrom i filmen når disse dannes fra emulsjoner, av størrelsen av dråpene i emulsjonen, som innesperres i filmen. Dette bevirker en bestemt begrensning av hvor små tomrom som kan oppnås i filmen.

Det er formålet med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe mikroporøse, ugjennomsiktige, upigmenterte filmer, en fremgangsmåte til fremstilling av slike filmer, som ikke avhenger av anvendelsen av emulsjoner eller oppløsningsmiddelekstraksjon.

Disse og andre formål oppnåes ved anvendelsen av foreliggende oppfinnelse som, beskrevet i korthet, omfatter fremstilling av en kontinuerlig, ugjennomsiktig film inneholdende lukkede celler ved en fremgangsmåte som omfatter (a) påføring på et substrat av et preparat omfattende en filmdannende, gelatinerbar polymer og en oppløsningsmiddelblanding for dette filmdannende materiale, omfattende i det minst to blandbare væsker hvorav minst én ikke er et opp-

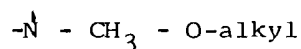
løsningsmiddel for polymeren og har en lavere flyktighet enn de andre væsker i denne blanding, idet mengden av den væske med den laveste flyktighet i blandingen i det minste er tilstrekkelig til, ved fjernelse av oppløsningsmiddelblanding fra preparatet, å tilveiebringe en film med en Kubelka-Munk-spredningskoeffisient større enn 12,7 resiproke μm ved 4400 ångstrøm og større enn 2,54 resiproke μm ved 5600 ångstrøm og mindre enn dem som ved fjernelse av oppløsningsmiddelblanding fra preparatet frembringer en diskontinuerlig film, og (b) fjernelse av oppløsningsmiddelblanding fra det påførte preparat på substratet.

De filmdannende, gelatinerbare polymerer som kan anvendes ved utførelse av oppfinnelsen, er velkjente for fagfolk. Disse omfatter termoplastiske og varmeherdende syntetiske såvel som naturlige polymerer. De eneste begrensninger for de filmdannende polymerer er at de skal være oppløselige i (dvs. blandbare med) den spesielle oppløsningsmiddelblanding som anvendes, og de skal være i stand til å gelatinere (dvs. bli omdannet fra flytende fase til fast fase) ved avdampning av en del av oppløsningsmiddelsystemet.

Eksempler på filmdannende, gelatinerbare polymere materialer som kan anvendes, omfatter cellulosederivater (f.eks. ethylcellulose, nitrocellulose, celluloseacetat, cellulosepropionat og celluloseacetatbutyrat), acrylharpikser, (f.eks. homopolymerer og copolymerer med hverandre eller med andre monomerer av methylacrylat, methylmethacrylat, ethylacrylat, ethylmethacrylat, butylacrylat, butylmethacrylat, acrylsyre og methacrylsyre), polyolefiner (f.eks. polyetylen og polypropylen), nylon, polycarbonater, polystyren, copolymerer av styren og andre vinylmonomerer, såsom acrylonitril, vinylpolymerer, som homopolymerer og copolymerer av vinylacetat, vinylalkohol, vinylklorid og vinylbutyral, homopolymerer og copolymerer av diener, som polybutadien, butadien-styren-copolymerer og butadien-acrylonitril-copolymerer. Man kan også anvende kondensasjonspolymerer som alkydharpikser, som fremstilles ved kondensasjon av en flerverdige alkohol og en polycarboxylsyre. Eksempler på polycarboxylsyrer som kan anvendes ved fremstilling av alkydharpiksen, er fthalsyre, fthalsyreanhydrid, ravsyre, adipinsyre, maleinsyre, itaconsyre, isofthalsyre, tereftalsyre og lignende syrer. De flerverdige alkoholer som kan anvendes ved fremstilling av alkydharpiksen, kan omfatte glycoler, som ethylenglycol, propylenglycol og lignende

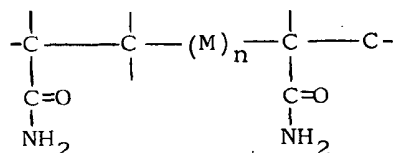
forbindelser, glycerol, sorbitol, erythritol, pentaerythritol og lignende alkoholer. Epoxyharpikser kan også anvendes som filmdannende polymerer. Epoxyharpikser omfatter kondensasjonsprodukter av bisfenol og epiklorhydrin, epoxyderte tørrende oljer, glycidolethere av glycerol, epoxyderte novolakharpikser og lignende forbindelser. Fenolharpikser, som de som fremstilles ved reaksjonen mellom fenol og formaldehyd, kan også anvendes.

De filmdannende polymermaterialer kan også være en aminoplast, fremstilt ved omsetning mellom en forbindelse inneholdende et antall $-NH_2$ -grupper (f.eks. urea, melamin, guanamin eller benzoguanamin) med et aldehyd eller en forbindelse som virker som et aldehyd (f.eks. formaldehyd, benzaldehyd eller paraformaldehyd). Ved fremstilling av aminoplaster oppløses aldehydet eller dets ekvivalent vanligvis i en alkanol, som butanol, og i det minste en del av N-methylol-gruppene i aminoplasten omdannes til $-N$ -oxyalkyl-grupper med formelen:

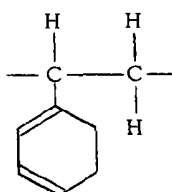


Disse grupper fordeles som sidekjeder i harpiksmolekylene. Butanol kan erstattes med andre énverdige alifatiske alkoholer inneholdende fra ca. 1 til ca. 8 carbonatomer, og som eksempel på dette kan nevnes metanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol, hexanol og octanol. Alle disse er primære eller sekundære alkoholer. Slike harpikser inneholder $-N-CH_2OH$ -grupper og $-N-CH_2O$ -alkyl-grupper hvor den med "alkyl" betegnede enhet vanligvis inneholder fra 3 til 8 carbonatomer.

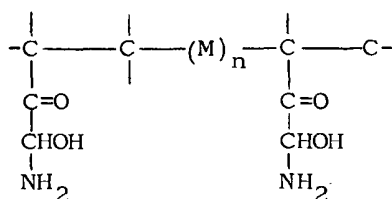
En foretrukket gruppe filmdannende materialer, som kan anvendes ved utførelse av foreliggende oppfinnelse, er carboxylsyreamidinterpolymerer av den type som er beskrevet i U.S. patenter nr. 3.037.963 og 3.118.853. Disse interpolymerer fremstilles ved dannelse av en interpolymer av et umettet carboxylsyreamid, som acrylamid eller methacrylamid, med i det minste én annen polymeriserbar ethylenisk umettet monomer, hvorpå interpolymeren omsettes med et aldehyd, som formaldehyd, i nærvær av en alkohol, som butanol. Den nøyaktige mekanisme ved hvilken amidinterpolymerer fremstilles, er ikke kjent med sikkerhet, men det antas at prosessen begynner med dannelse av en reelt kortkjedet, oppløselig interpolymer med en omtrentlig struktur som følger, idet der som eksempel anvendes acrylamid:



hvor M er en enhet av en monomer som er polymeriserbar med acrylamid, og n er et helt tall større enn 1. Hvis der f.eks. som den annen polymer anvendes styren, ville M være enheten:



Den kortkjedede interpolymer omsettes derefter med et aldehyd, f.eks. formaldehyd, under dannelse av strukturen:



hvor M og n er som ovenfor angitt.

Hvis aldehydet anvendes i form av en oppløsning i butanol eller en annen alkohol, vil en forethring finne sted slik at i det minste en del av methylol-gruppene i den ovennevnte struktur vil omdannes til grupper med formelen:



hvor R er et umettet, lavere alifatisk hydrocarbonradikal med dets frie valenser på et enkelt carbonatom, og R^1 er hydrogen eller det radikal som fremkommer når man fjerner hydroxylgruppen fra alkanolen.

Det er ønskelig at i det minste ca. 50% av methylol-gruppene forethres da preparater med mindre enn 50% av methylol-gruppene i forethret tilstand vil ha en tendens til å være ustabile og utsatt for gelatinering. Butanol er den foretrukne alkohol til bruk ved forethringsprosessen, selv om man også kan anvende en vilkårlig alkohol, som methanol, ethanol, propanol, pentanol, octanol, decanol og andre alkanoler inneholdende opptil ca. 20 carbonatomer, såvel

som aromatiske alkoholer, som benzylalkohol eller cycliske alkoholer.

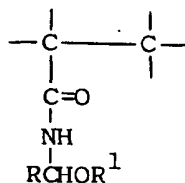
Selv om man foretrekker å anvende enten acrylamid eller methacrylamid til bruk ved dannelsen av den interpolymere forbindelse, kan man anvende et vilkårlig umettet carboxylsyreamid. Som eksempel på slike andre amider kan nevnes itaconsyrediamid, α -ethylacrylamid, crotonamid, fumarsyrediamid, maleinsyrediamid og andre amider av α, β -ethylenisk umettede carboxylsyrer med opptil ca. 10 carbonatomer. Maleinsyre og estere derav og imidderivater, som N-carbamylmaleimid, kan også anvendes.

En vilkårlig polymeriserbar monomerforbindelse inneholdende i det minste én $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ -gruppe kan polymeriseres med det umettede carboxylsyreamid. Som eksempel på slike monomerer kan nevnes styren, isobutylene, vinylklorid, vinylidenklorid, vinylacetat, methylmethacrylat, ethylacrylat, acrylalkohol, acrylonitril, methacrylsyre og lignende monomerer.

Fremstillingen av amidinterpolymeren er beskrevet i detalj i U.S. patenter 2.870.116 og 2.870.117.

Amidinterpolymerharpiksen fremstilt ved fremgangsmåten i de ovennevnte patenter, omsettes med et aldehyd, fortrinnsvis i nærvær av en alkohol. Det foretrekkes særlig å anvende formaldehyd i vandig oppløsning (formalin) eller oppløst i en alkanol, som butanol, eller en formaldehyd-dannende forbindelse, som paraformaldehyd, trioxymethylen eller hexamethylentetramin. Imidlertid kan der også anvendes andre aldehyder, som acetaldehyd, butylaldehyd, furfural og lignende aldehyder som fortrinnsvis bare inneholder carbon, hydrogen og oxygen. Dialdehyder, som glyoxal, anvendes fortrinnsvis ikke da de har en tilbøyelighet til å få amidinterpolymerharpiksen til å gelatinere.

Den interpolymere forbindelse vil i polymerkjeden inneholde gjentatte grupper med følgende struktur:



hvor R er hydrogen eller et lavere alifatisk hydrocarbonradikal, og

R^1 er hydrogen eller det radikal som fremkommer ved å fjerne hydroxylgruppen fra en alkohol. Når reaksjonen utføres i nærvær av en alkohol, reagerer denne på en slik måte at i det minste noen, og fortrinnsvis mere enn ca. 50%, av radikalene R^1 vil representere det radikal som kan fremstilles fra alkoholen. Når der anvendes aldehydalene, dvs. ikke i en alkoholisk oppløsning, vil radikalet R^1 selvsagt være hydrogen. De frie valenser i ovennevnte struktur kan utfylles med hydrogen eller hydrocarbon, avhengig av det amid som anvendes ved interpolymerisasjonsreaksjonen. Disse harpikser gir ved etterfølgende ovenstørring sterkt tverrbundne strukturer, idet de stillinger hvor tverrbinding finner sted, inkluderer funksjonelle grupper i andre polymerer som er tilstede i systemet, hvis sådanne anvendes.

Aldehydmodifiserte og forethrede amidinterpolymerer kan også fremstilles ved først å omsette det umettede amid med et aldehyd og om ønskes med en alkohol under dannelsen av et N-alkylol- eller et N-alkoxyalkyl-substituert amid. Det N-substituerte amid interpolymeriseres derefter med den annen monomer eller de andre monomere forbindelser som beskrevet ovenfor, hvorved der fremstilles interpolymerer med de førnevnte gjentatte grupper uten at ytterligere reaksjoner er nødvendige. En annen metode som anvender N-alkoxyalkyl-substituerte amider, er beskrevet i U.S. patent nr. 3.079.434.

Fordelaktige egenskaper kan ofte oppnås ved anvendelse av blandinger av de ovennevnte amidinterpolymerharpikser med andre harpiks-lignende materialer, som mange av de heri nevnte.

Eksempelvis kan nitrocellulose, polyetylen, alkydharpikser, epoxyharpikser, aminoplastharpikser og andre lignende forbindelser anvendes til dette formål.

En annen foretrukket gruppe filmdannende materialer som kan anvendes ved utførelse av foreliggende oppfinnelse, er interpolymerer av hydroxylestere av umettede syrer med i det minste én annen polymeriserbar, ethylenisk umettet monomer. Slike interpolymerer fremstilles ved interpolymerisasjon av en blanding av monomerer, omfattende i det minste 2 vekt% av en hydroxyalkylester av en ethylenisk umettet carboxylsyre og i det minste én annen ethylenisk umettet monomer som er copolymeriserbar dermed. I mange tilfeller inkluderes mere enn en hydroxyalkylester i den interpolymere forbindelse, og der anvendes vanligvis adskillige monomerer foruten hydroxyalkyl-

esteren eller -estrene. Disse interpolymere forbindelser fremstilles på i og for seg kjent vis ved anvendelse av vanlige fremgangsmåter og katalysatorer. Fri-radikal-produserende katalysatorer anvendes i alminnelighet, men katalysatorsystemer som virker ved andre mekanismer, kan også anvendes. Den anvendte tid, temperatur og lignende betingelser under hvilke disse interpolymerisasjoner utføres, er likeledes de vanlig brukte og avhenger for en stor del av angjeldende katalysator.

Foretrukne monomersystemer som anvendes ved fremstilling av disse interpolymerer, er slike som inneholder hydroxyalkylestere hvori alkylgruppen har opptil ca. 12 carbonatomer.

Særlig foretrukne estere er acrylsyre- og methacylsyreestere av glycol og 1,2-propylenglycol, dvs. hydroxyethylacrylat og -methacrylat og hydroxypropylacrylat og -methacrylat. Kombinasjoner av disse estere er også alminnelig anvendt. Der kan imidlertid også anvendes tilsvarende estere av andre umettede syrer, f.eks. ethacrylsyre, crotonsyre og lignende syrer med opptil ca. 6 carbonatomer, såvel som estere inneholdende andre hydroxyalkylradikaler, som hydroxybutyl-estere og hydroxylaurylestere.

Foruten estere av umettede monocarboxylsyrer kan der også anvendes mono- eller diestere av umettede dicarboxylsyrer, som maleinsyre, fumarsyre og itaconsyre, i hvilke i det minste én av de forestrende grupper er hydroxyalkyl. Som eksempler på slike estere kan nevnes bis-(hydroxyethyl)-maleat, bis-(hydroxypropyl)-fumarat og tilsvarende bis-(hydroxyalkyl)-estere, såvel som blandede alkylhydroxyalkylestere, som butylhydroxyethylmaleat og benzyhydroxypropylmaleat. Monoestere, som mono-(hydroxyethyl)- og mono-(hydroxypropyl)-estere av maleinsyre og tilsvarende syrer kan også anvendes.

Den eller de monomere forbindelser som hydroxyalkylesteren interpolymeriseres med, kan være vilkårlige ethyleniske forbindelser som er copolymeriserbare med esteren, idet polymerisasjonen finner sted over de ethyleniske umettede bindinger. Som eksempler på dette kan nevnes monoolefiniske og diolefiniske hydrocarboner, halogenerte monoolefiniske og diolefiniske hydrocarboner, umettede estere av organiske og uorganiske syrer, estere av umettede syrer, nitriler, umettede syrer og lignende forbindelser. Som eksempler på slike monomerer kan nevnes styren, butadien-1,3, 2-klorbuten, α -methylstyren, α -klorstyren, 2-klorbutadien-1,3, 1,1-diklorethylen, vinyl-

butyrat, vinylacetat, allylklorid, dimethylmaleat, divinylbenzen, diallylitaconat, triallylcyanurat og lignende forbindelser.

De nyttigste interpolymerer av denne type kan fremstilles ved interpolymerisasjon av en eller flere hydroxyalkylestere med en eller flere alkylestere av ethylenisk umettede carboxylsyrer eller et vinylaromatisk hydrocarbon, eller begge deler. Blant disse foretrukne comonomerer er ethyl-, methyl-, propyl-, butyl-, hexyl-, ethylhexyl- og laurylacrylater og -methacrylater, såvel som de tilsvarende estere med inntil ca. 20 carbonatomer i alkylgruppen. Blant de alminnelig anvendte vinylaromatiske hydrocarboner kan nevnes styren og α -alkylstyren eller vinyltoluen. De foretrukne monomere systemer kan omfatte et ethylenisk umettet nitril, som acrylonitril eller methacrylonitril, og i mange tilfeller er der en ethylenisk umettet carboxylsyre tilstede, av hvilke de foretrukne er acrylsyre og methacrylsyre. De spesielle comonomerer som ofte anvendes, er methylmethacrylat, ethylacrylat, styren, vinyltoluen, acrylonitril, methacrylonitril, methacrylsyre, acrylsyre, 2-ethylhexylacrylat, butylacrylat, butylmethacrylat og laurylmethacrylat.

Eksempler på katalysatorer som vanligvis anvendes ved interpolymerisasjon, er peroxygenforbindelser, som benzoylperoxyd, cumenhydroperoxyd, hydrogenperoxyd og t-butylperoxyisopropylcarbonat, og azo-forbindelser, som α, α' -azobis-(isobutyronitril) og p-methoxyfenyldiazothio-(2-naftyl)-ether.

Filmer og overtrekk fremstilles vanligvis fra de ovennevnte interpolymerer av hydroxyalkylestere ved tverrbinding av disse interpolymerer med andre forbindelser inneholdende funksjonelle grupper som er reaktive med hydroxylgruppen i den interpolymere forbindelse. Eksempler på slike coreaktive stoffer er polyisocyanater, som toluendiisocyanat og isocyanat-inneholdende polymere produkter, aminoplastharpikser, som hexa-(methoxymethyl)-melamin og andre forbindelser beskrevet ovenfor, epoxyharpikser, som polyglycidylethere av bisfenol A og andre forbindelser, f.eks. siliconharpikser.

Naturlig forekommende polymere materialer som kan anvendes ved utførelse av foreliggende oppfinnelse, innbefatter casein, shellak og gelatin.

De filmdannende polymere materialer kan settes til og oppløses i oppløsningsmiddelsystemet som sådanne. Alternativt kan den tilsvarende monomer eller de tilsvarende monomerer settes til oppløses-

ningsmiddelsystemet, og det filmdannende materiale kan derefter dannes in situ ved polymerisasjon av de monomere i oppløsningsmiddelsystemet. Polymerisasjonskatalysatorer, som organiske peroxyder, og polymerisasjonsmodifiserende stoffer, som tertiær dodecylmercaptan og carbontetraklorid, kan anvendes i overensstemmelse med velkjent praksis. Hvis systemet inneholder en polymer som inneholder frie hydroxylgrupper, kan et tverrbindende middel, som et organisk diisocyanat eller en vanlig aminoplast anvendes. Ethylenisk umettede monomerer kan polymeriseres i oppløsningsmiddelsystemet i nærvær av en forutdannet polymer, i hvilket tilfelle der kan skje enten depolymerisasjon av den monomere på den forutdannede polymer eller, hvis den forutdannede polymer inneholder ethylenisk umetning, tverrbinding av den forutdannede polymer.

Oppløsningsmiddelsystemet som anvendes ved utførelse av foreliggende oppfinnelse, omfatter en blanding av minst to blandbare væsker. Det er ikke nødvendig at noen av væskene som anvendes i oppløsningsmiddelsystemet, tatt alene er et oppløsningsmiddel for den filmdannende polymer, så lenge som polymeren er oppløselig i dem i blanding. I det minste én av væskene i oppløsningsmiddelsystemet skal imidlertid være et ikke-oppløsningsmiddel for polymeren, og denne væske skal ha en vesentlig lavere flyktighet enn de andre væsker i oppløsningsmiddelblandingen.

Betegnelsen "ikke-oppløsningsmiddel" er anvendt for å betegne en væske hvori den polymere forbindelse ikke oppløses i noen særlig grad.

Mengden av ikke-oppløsningsmiddel med lav flyktighet i oppløsningsmiddelsystemet skal være tilstrekkelig til ved fjernelse av oppløsningsmiddelblandingen fra en film fremstilt fra preparatet, å frembringe en Kubelka-Munk-spredningskoeffisient større enn 12,7 resiproke μm ved 4400 Å og større enn 2,54 resiproke μm ved 5600 Å. Mengden av ikke-oppløsningsmiddel som er tilstede i oppløsningsmiddelsystemet, skal imidlertid være mindre enn den som ved fjernelse av oppløsningsmiddelblandingen fra en film dannet ut fra preparatet, ville frembringe en diskontinuerlig film, dvs. en film inneholdende i forbindelse med hverandre stående åpne celler eller avbrytelser eller mellomrom i motsetning til en kontinuerlig film inneholdende celler som ikke står i forbindelse med hverandre.

Når disse betingelser oppfylles, og en film dannes av preparatet, fordamper den mere flyktige væske med større hastighet enn ikke-

oppløsningsmidlet med lav flyktighet. Etter at en del av oppløsningsmiddelblandingen er avdampet, gelatinerer den filmdannende polymer, og derefter utfelles ikke-oppløsningsmidlet med lav flyktighet som små dråper i den polymere matriks som danner en stiv struktur. Derefter fordampes ikke-oppløsningsmidlet og etterlater mikroskopiske tomrom i den stive struktur. Disse mikroskopiske tomrom forårsaker lysspredning og ugjennomsiktighet, og fører til at filmen blir mikroporøs og har en Kubelka-Munk-spredningskoeffisient, som tidligere definert.

Hvis der ikke er tilstrekkelig ikke-oppløsningsmiddel med lav flyktighet tilstede i systemet, vil den av preparatet dannede film tørre som en klar eller sløret film med en Kubelka-Munk-spredningskoeffisient mindre enn 12,7 resiproke μm ved 4400 Å og mindre enn 2,54 resiproke μm ved 5600 Å og vil ikke være tilstrekkelig mikroporøs. Hvis der imidlertid er for meget ikke-oppløsningsmiddel med lav flyktighet tilstede i systemet, kan polymeren utfelles fra blandingen før den gelatinerer, og en film dannet av et slikt preparat vil være diskontinuerlig.

Forholdet mellom mengdene av de blandbare væsker som inngår i oppløsningsmiddelblandingen, kan best forstås ved inntegning av den aktuelle sammensetning av et tre-komponentsystem i et trekant-diagram. Sammensetningen av et slikt system er vist i figur 1 hvor konsentrasjonen av væsken med høyere flyktighet, methylethylketon (MEK) beregnes fra spissen G, konsentrasjonen av ikke-oppløsningsmidlet for polymeren med lavere flyktighet, aromatisk nafta med høyt flammepunkt (HFAN), beregnes fra spissen A og konsentrasjonen av den filmdannende, gelatinerbare polymer, en copolymer inneholdende 90% methylmethacrylat og 10% methacrylsyre (MMA-MAAC), beregnes fra spissen M. Linjen E-B er gelstrukturlinjen, og linjen B-A er utfellingslinjen. Alle preparater innenfor flaten GEA inneholder polymeren i den flytende fase. Alle preparater utenfor dette område inneholder polymeren på et gelstadium. Film med sammensetninger langs linjen E-F er ved fjernelse av alt oppløsningsmiddel kontinuerlig og har Kubelka-Munk-spredningskoeffisienter mindre enn 12,7 resiproke μm ved 4400 Å og mindre enn 2,54 resiproke μm ved 5600 Å. Filmer med sammensetninger langs linjen B-F er ved fjernelse av alt oppløsningsmiddel kontinuerlige og er hvite med Kubelka-Munk-spredningskoeffisienter større enn 12,7 resiproke μm ved 4400 Å og større enn 2,54 resiproke μm ved 5600 Å. Filmer med sammensetninger langs linjen B-A

er ved fjernelse av alt oppløsningsmiddel diskontinuerlige. Overtrekkspreparatene ifølge oppfinnelsen er i det spesielle system som er vist i figur 1, de som ligger innenfor området BFG. En film dannet av et preparat innenfor denne flate, som et preparat representert ved punktet I, tørre som en meget hvit, seig, kontinuerlig film. Imidlertid vil en film dannet av et preparat innenfor området EFG, som representert ved punktet J, tørre som en kontinuerlig, ikke-hvit film, som beskrevet ovenfor, og en film dannet av et preparat innenfor området ABG, som representert ved punktet H, vil tørre som en diskontinuerlig, muligens hvit film.

Oppfinnelsen skal forklares nærmere under henvisning til det generaliserte fasediagram vist i figur 2.

Dette diagram viser tre tydelig adskilte soner som avhenger av konsentrasjonene av materialene i preparatene. Overtrekk utfelt av et preparat som ligger innenfor sone A, er kontinuerlig, transparent og for størstedelens vedkommende ikke porøst. Når preparatet nærmer seg grensen til sone B, utviser de utfelte overtrekk et slør. Overtrekk fremstilt fra preparater innenfor sone C danner motsetninger til dem som faller innenfor sone A, ved at preparatene tørre som en polymer inneholdende åpne celler av i forbindelse med hverandre stående tomrom eller som en utfelt, pulverlignende, hvit, diskontinuerlig film. Imidlertid er overtrekk som er fremstilt av preparater i sone B, kontinuerlige og oppviser mange av de makro-egenskaper hos polymeren selv og utviser Kubelka-Munk-spredningskoeffisienter som tidligere definert. Når preparatene innen sone B nærmer seg grensen til sone C, blir de utfelte overtrekk ved fjernelse av alt oppløsningsmiddel mere hvite og utviser høyere Kubelka-Munk-spredningskoeffisienter. Derfor er preparatene ifølge oppfinnelsen de som faller innenfor sone B og passerer gjennom linjen B-F ved fjernelse av oppløsningsmidlet. Linjene G-F og G-B kan tilnærmes med rette linjer når fordampningshastigheten av det egentlige oppløsningsmiddel er meget større enn den for ikke-oppløsningsmidlets.

De spesielle væsker som anvendes i oppløsningsmiddelblandingen, avhenger av den anvendte filmdannende polymer. En væske som er den mere flyktige komponent i et system, kan være ikke-oppløsningsmidlet med lav flyktighet i det annet system. Som eksempel på grupper av væsker som kan anvendes, kan nevnes ketoner, estere, alkoholer, alifatisk, aromatiske og klorerte hydrocarboner og lignende forbind-

elser. I de følgende gitte eksempler illustreres en rekke nærmere definerte systemer.

Preparatene ifølge oppfinnelsen kan inneholde andre bestanddeler som ikke griper inn i forholdet mellom den filmdannende, gelatinerbare polymer og oppløsningsmiddelblandingen, som inneholder i det minste to blandbare væsker. Således kan der inngå én eller flere ekstra polymerer til modifikasjon av den ferdige films egenskaper, hvilke polymerer ikke behøver å ha de førnevnte oppløsningsegenskaper i forhold til oppløsningsmiddelsystemet, dvs. f.eks. behøver de ikke å være uoppløselige i væsker med lavere flyktighet. Hvis det er ønskelig å oppnå en film med en farve forskjellig fra hvit, kan der i preparatene inngå pigmenter eller farvestoffer.

Preparatene ifølge oppfinnelsen kan formes til en film ved fremgangsmåter som er velkjent for fagfolk. Således kan de påføres på et substrat ved pensling, påsprøyting, dypning, rullepåføring, knivpåføring eller kalandrering.

Film fremstilt av preparatene ifølge oppfinnelsen kan lufttørres, vakuuttørres eller ovnstørres ved forhøyede temperaturer.

Film fremstilt ved anvendelse av foreliggende oppfinnelse kjennetegnes ved tilstedeværelsen av et stort antall adskilte, lukkede celler. Praktisk talt alle disse celler eller tomrom er mindre enn $1 \mu\text{m}$ og fortrinnsvis mindre enn $0,5 \mu\text{m}$ i størrelse. Størrelsen av cellene varierer nedover til størrelsen av det filmdannende polymermolekyl. Film fremstilt av mange av preparatene ifølge oppfinnelsen inneholder lukkede celler hvorav praktisk talt ingen er større enn $0,1 \mu\text{m}$. I andre filmer kan den gjennomsnittlige størrelse av cellene være $0,25 \mu\text{m}$.

Med mindre der inngår et farvedannende materiale i preparatet, som et farvestoff eller pigment, er filmene ifølge oppfinnelsen ugjennomsiktige og hvite, farvede filmer kan fremstilles ved inkorporering av små mengder farvestoffer eller pigmenter. Der kreves mindre mengder farvestoff eller pigmenter til å fremstille en farvet film enn der kreves ved anvendelsen av vanlige overtrekkspreparater.

Overtrekkspreparatene ifølge oppfinnelsen kan f.eks. anvendes til den avsluttende overflatebehandling av kjøretøyer og apparater og til tilsvarende overtrekk til beskyttende og dekorative formål. Slike overtrekk kan ha en tykkelse opptil $0,254 \text{ mm}$. Mange av overtrekkene ifølge oppfinnelsen, særlig de sterkt tverrbundne filmer, er ytterst seige og motstandsdyktige overfor slitasje.

En film med en tilsynelatende tykkelse på f.eks. 0,254 mm vil ha en virkelig fast tykkelse som svarer til summen av tykkelsene av hver vegg mellom de adskilte celler som ligger langs en linje loddrett på den ytterste plane overflate av filmen, hvilket f.eks. bare utgjør 0,0254 mm. Denne egenskap gjør filmene ifølge oppfinnelsen, særlig dem som har en gjennomsnittlig cellestørrelse på mindre enn 0,1 μm , anvendelige som damp- eller væskepermeable membraner, som kan anvendes til en rekke formål, som f.eks. avsaltningsprosesser. Filmen har således tilstrekkelig tilsynelatende tykkelse til å tilveiebringe den nødvendige styrke. Allikevel er den totale tykkelse av den faste polymer gjennom hvilken et molekyl skal passere (dvs. celleveggene), relativt liten.

Videre er diffusjonen pr. tidsenhet av en damp eller en væske gjennom en flateenhet av noen av filmene ifølge oppfinnelsen betydelig større enn den som kan oppnås ved de hittil tilgjengelige ikke-porøse filmer.

Filmene ifølge oppfinnelsen reflekterer lys av bølgelengder under 3800 Å, hvilket gjør dem anvendelige som reflektorer for ultrafiolett lys. Dessuten har disse filmer en slik hvithet at de kan anvendes som hvite refleksjonsstandarder.

De følgende eksempler illustrerer noen måter hvorpå foreliggende oppfinnelse kan anvendes. I mange av disse eksempler refereres der til polymere materialer ved hjelp av betegnelser som er anført i følgende oversikt, og andre bestanddeler er forkortet på denne måte som er beskrevet i den etterfølgende oversikt.

Polymer

Tilsvarende
betegnelse

Celluloseacetatbutyrat inneholdende 26% butyrylgrupper, 20% acetylgrupper og 2,5% hydroxylgrupper med en viskositet i sekunder på fra 15 - 35 og en viskositet i poises fra 56 - 131

P-1

Celluloseacetatbutyrat inneholdende 17% butyrylgrupper, 29% acetylgrupper og 1,5% hydroxylgrupper med en viskositet i sekunder på fra 31 - 50 og en viskositet i poises fra 56 - 131

P-2

<u>Polymer</u>	<u>Tilsvarende betegnelse</u>
Celluloseacetatbutyrat inneholdende 37% butyrylgrupper, 13% acetylgrupper og 2,0% hydroxylgrupper med en viskositet i sekunder fra 0,3 - 0,5 og en viskositet i poises fra 1,12 - 1,88	P-3
Celluloseacetat inneholdende 39,9% acetylgrupper med en viskositet i sekunder på fra 17 - 35 og en viskositet i poises fra 64 - 132	P-4
Celluloseacetat inneholdende 39,8% acetylgrupper med en viskositet i sekunder fra 1,8 - 3,9 og en viskositet i poises fra 6,8 - 14,8	P-5
Copolymer av 5% N-butoxymethylacrylamid, 2,5% methacrylsyre, 27,5% styren og 65% ethylacrylat med et faststoffinnhold på 50% i en oppløsningsmiddelblanding av 25% butanol og 75% aromatisk naftha med høyt flammepunkt	P-6
Celluloseacetatbutyrat inneholdende 37% butyrylgrupper, 13% acetylgrupper og 2,0% hydroxylgrupper med en viskositet i sekunder på fra 17 - 33 og en viskositet i poises fra 64 - 124	P-7
Ethylcellulose inneholdende 47,5 - 49% ethoxygrupper og en viskositet på 250 - 350 centipoises ved 25°C, når den oppløses i en 5% s vektmengde i en oppløsningsmiddelblanding av 80% toluen og 20% ethanol	P-8
Fuktherdbar polyurethanoppløsning med et faststoffinnhold på 42% ("Transco 542F")	P-9
Butylert melaminformaldehydharpiks med et faststoffinnhold på 50% i en oppløsningsmiddelblanding av 80% butanol og 20% xylen	P-10
Alkyd med høyt syretall	P-11
Polystyrenmykningsmiddel	P-12
Casein	P-13
En vannoppløselig hexamethoxymethylmelaminharpiks	P-14
Butylert copolymer inneholdende 15% acrylamid, 2,5% methacrylsyre, 38,5% styren og 44% methylmethacrylat med et faststoffinnhold på 50% i en oppløsningsmiddelblanding av 50% butanol og 50% toluen	P-15

129048

18

<u>Polymer</u>	<u>Tilsvarende betegnelse</u>
Epoxydert polyesterharpiksmykningmiddel med et faststoffinnhold på 75% i isopropylacetat	P-16
Butylert copolymer inneholdende 15% acrylamid, 2,5% methacrylsyre, 38,5% styren og 44% methylmethacrylat med faststoffinnhold på 50% i en oppløsningsmiddelblanding av 50% butanol og 50% aromatisk naftha med høyt flammepunkt	P-17
Klorendinalkyd (derivat av 1,4,5,6,7,7-hexaklor-(2,2,1)-5-hepten-2,3-dicarboxylsyre) ved et faststoffinnhold på 46% i en oppløsningsmiddelblanding av 17% hydroxyethylcelluloseacetat, 45% xylen og 38% aromatisk naftha med middelhøyt flammepunkt	P-18
Epoxydert olje med et faststoffinnhold på 50,5% i en oppløsningsmiddelblanding av 11% hydroxyethylcelluloseacetat og 80% aromatisk naftha med middelhøyt flammepunkt	P-19
Klorendinalkyd med et faststoffinnhold på 50% i en oppløsningsmiddelblanding av 20% aromatisk naftha med middelhøyt flammepunkt, 10% isopropylalkohol og 70% mineralterpentin	P-20
Epoxydert olje med et faststoffinnhold på 45% i en oppløsningsmiddelblanding av 20% aromatisk naftha med middelhøyt flammepunkt og 80% mineralterpentin	P-21

I ovenstående oversikt er viskositeten av celluloseacetat-butyratpolymerene bestemt ved ASTM-metode D-1343-54T i den oppløsning som er beskrevet som Formula A, ASTM-metode D-871-54T og viskositetene i poises omsettes til ASTM-sekunder svarende til de verdier som fåes ved ASTM-metode D-871-48. Viskositeten av celluloseacetatpolymerene ble bestemt ved hjelp av ASTM-metode 4-1343-56 i den oppløsning som er beskrevet som Formula A, ASTM-metode D-871-56.

<u>Bestanddelens navn</u>	<u>Forkortelse</u>
Methylethylketon	MEK
Toluen	Tol.
Ethylacetat	EA
Aceton	Acet.
Ethanol	Eth.
Butanol	But.
Cellosolveacetat	CA
Xylen	Xyl.

<u>Bestanddelens navn</u>	<u>Forkortelse</u>
Methanol	Meth.
Luktfri, alifatisk mineralterpentin	OAMS
Aromatisk naftha med høyt flammepunkt	HFAN
Terpentin	Turp.
Naftha med meget høyt flammepunkt	VHFN
Styren	Sty.
Acrylonitril	AN
Methylmethacrylat	MMA
Methacrylsyre	MAAc
Glycidylmethacrylat	GMA
Linfrøolje	LO
Butylendimethacrylat	BDM
Azo-bisisobutyronitril	ABI
Tertiær dodecylmercaptan	TDM
Tertiær butylperoxyisopropylcarbonat	BPIC
Ethylenimin	EI
Benzoylperoxyd	BP
Laurylmethacrylat	LMA
Toluendiisocyanat	TDI
29,4 vekt%-ig vandig ammoniakoppløsning	AA
Diacetonalkohol	DAA
Maleinsyreanhydrid	MA
Butylmethacrylat	BMA

Eksempel 1

En oppløsning (500 g) av en copolymer bestående av 89,75 vekt% methylmethacrylat, 10 vekt% laurylmethacrylat og 0,25 vekt% methacrylsyre, idet syregruppene i copolymeren er omsatt med et organisk imin slik at der fremkommer aminoethylester-ender, med et tørrstoffinnhold på 35% i en oppløsningsmiddelblanding av 73% toluen og 27% methylethylketon blandes med methylethylketon (200 g). Til denne oppløsning settes der langsomt luktfri alifatisk mineralterpentin (100 g). En film støpt av denne blanding er i begynnelsen gjennomsiktig, men blir ugjennomsiktig ved tørring. Den tørrede film er kontinuerlig og mikroporøs og har en Kubelka-Munk-spretningskoeffisient større enn 12,7 resiproke μm ved 4400 Å og større enn 2,54 resiproke μm ved 5600 Å.

Eksempel 2 - 15

I disse eksempler oppløses en filmdannende polymer av den type og i den mengde som er angitt i annen spalte av tabell 1 i den type oppløsningsmiddel og i den mengde derav som er oppgitt i tredje spalte i tabell 1. Der tilsettes derefter ikke-oppløsningsmiddel for den filmdannende polymer av den type og i den mengde som er angitt i fjerde spalte i tabell 1. I eksemplene 2 - 14 trekkes filmen fra de dannede oppløsninger, og i eksemplene 15a og 15b sprøytes oppløsningene på et substrat for å danne en film. Filmene er beskrevet i tabellens femte spalte. I eksemplene 2a, 3a, 4a, 5a og 6a er der til sammenligning støpt film av oppløsningen av den filmdannende polymer før tilsetningen av ikke-oppløsningsmiddel. Alle filmene som er beskrevet som hvite, er mikroporøse, inneholder et stort antall lukkede celler hvorav de fleste er mindre enn $0,5 \mu\text{m}$ i størrelse og har Kubelka-Munk-sprednings-koeffisienter større enn 12,7 resiproke μm ved 4400 Å og større enn 2,54 resiproke μm ved 5600 Å.

Eks.	Filmdannende polymer	Oppløsningsmiddel	Ikke-oppløsningsmiddel	Beskrivelse av film
2a	200 g P-1	800 g EA		Klar
2b	do.	do.	200 g But.	Klar
2c	do.	do.	400 g But.	Svakt blålig støpning
2d	do.	do.	600 g But.	Hvit, elastisk film
2e	do.	do.	800 g But.	Hård, hvit film
2f	do.	do.	1000 g But.	Bløt, hvit film
2g	do.	do.	1200 g But.	Bløt, hvit film
3a	100 g P-1	900 g Act.		Klar
3b	do.	do.	50 g OAMS	Svakt, blålig støpning
3c	do.	do.	100 g OAMS	Uklar
3d	do.	do.	150 g OAMS	Uklar
3e	do.	do.	200 g OAMS	Hvit, temmelig seig
3f	do.	do.	250 g OAMS	Hvit, temmelig seig
3g	do.	do.	300 g OAMS	Hvit, temmelig seig
3h	do.	do.	350 g OAMS	Diskontinuerlig film

Eks.	Filmdannende polymer	Opppløsningsmiddel	Ikke-oppløsningsmiddel	Beskrivelse av film
4a	100 g P-2	900 g Acet.	50 g HFAN	Lett uklar
4b	do.	do.	100 g HFAN	Lett uklar
4c	do.	do.	150 g HFAN	Hvit, seig, elastisk
4d	do.	do.	200 g HFAN	Hvit, seig, elastisk
4e	do.	do.	250 g HFAN	Hvit, seig, elastisk
4f	do.	do.	300 g HFAN	Hvit, bløt, elastisk
4g	do.	do.	350 g HFAN	Hvit, bløt, elastisk
4h	do.	do.	400 g HFAN	Hvit, bløt, elastisk
4i	do.	do.	450 g HFAN	Hvit, meget bløt
5a	100 g P-2	700 g Acet. og 100 g Eth.		Klar
5b	do.	do.	100 g Xyl.	Klar
5c	do.	do.	200 g Xyl.	Svakt blålig støpning
5d	do.	do.	300 g Xyl.	Svakt blålig støpning
5e	do.	do.	400 g Xyl.	Meget hvit, høyglans, elastisk
5f	do.	do.	500 g Xyl.	do.
5g	do.	do.	600 g Xyl.	Hvit, klumpet
6a	100 g P-2	900 g Act.		Klar
6b	do.	do.	100 g Xyl.	Klar
6c	do.	do.	200 g Xyl.	Klar
6d	do.	do.	300 g Xyl.	Blålig støpning
6e	do.	do.	400 g Xyl.	Seigt, hvitt belegg
6f	do.	do.	500 g Xyl.	Hvit, bløtere enn eks. 6e
6g	do.	do.	600 g Xyl.	Hvit, bløtere enn eks. 6e
7	100 g P-2	900 g EA	150 g HFAN	Hvit
8	100 g P-2	900 g Acet.	300 g Turp.	Hvit
9	100 g P-1	900 g Acet.	150 g HFAN og 100 g Xyl.	Hvit

Eks.	Filmdannende polymer	Oppløsningsmiddel	Ikke-oppløsningsmiddel	Beskrivelse av film
10	200 g P-3	900 g Acet.	150 g HFAN og 100 g Xyl.	Klar
11a	100 g av pre-parat iflg. eks. 10		10 g HFAN	Klar
11b	do.		20 g HFAN	Hvite områder
11c	do.		30 g HFAN	Hvit
12	200 g P-1	700 g Tol. og 300 g Eth.	150 g HFAN og 100 g Xyl.	Hvit
13	100 g P-4	900 g Acet.	100 g Xyl. og 150 g HFAN	Hvit, temmelig seig
14	200 g P-5	800 g Acet.	100 g Xyl. og 150 g HFAN	Hvit, seig, dårlig heftning på glass
15a	100 g P-2	900 g Acet.	50 g HFAN og 250 g Xyl.	Hvit, bløt
15b	do.	do.	100 g HFAN og 200 g Xyl.	Hvit, temmelig bløt

Eksempel 16

En blanding fremstilles inneholdende Hercules Powder Company nitrocellulose (17 g) type RA-56 annen viskositet (70% faststoff, 30% ethanol), toluen (40 g) og butylacetat (43 g), fra hvilken der tas en prøve og trekkes en film. Etter tørring er filmen klar. Til denne oppløsning settes der derefter aceton (40 g) og der trekkes en annen film. Denne film er også klar. Der settes da aromatisk nafta med høyt flammepunkt (60 g) til oppløsningen, og der trekkes en film av denne. Denne film er etter tørring hvit.

Eksempel 17

Celluloseacetatbutyrat (P-2) (100 g) oppløses i aceton (900 g), og der tilsettes derpå xylen (300 g). Oppløsningen fortynnes med xylen i en mengde på 13 deler oppløsning til 1 del xylen og sprøytes med 2,1 kg/cm² trykk på et grunnet stålunderlag. Ett lag er hvitt med temmelig god dekning, og to lag er hvite med utmerket dekning og fastklebning.

Eksempel 18 - 79

Til hvert av disse eksempler blandes de bestanddeler som er anført i tabell 2 under spalten "trinn 1" i begynnelsen under de an-

gitte betingelser. Der tilsettes derefter bestanddelen eller bestanddelene anført i spalten med overskriften "trinn 2" under de angitte betingelser. Hvis der tilsettes ytterligere materialer, er de anført i spalten med overskriften "trinn 3" under de anførte betingelser. Det endelige preparat påføres derefter et substrat og tørres. Filmen beskrives i spalten med overskriften "beskrivelse av film". Alle filmer som er beskrevet som hvite, er mikroporøse og har Kubelka-Munk-spredningskoeffisienter større enn 12,7 resiproke μm med 4400 Å og større enn 2,54 resiproke μm ved 5600 Å.

I tabell 2 identifiseres polymeren eller polymeropløsningen og de andre bestanddeler ved de tidligere omtalte benevnelser og forkortelser.

Tabell 2

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
18	100 g P-1 200 g Sty. 900 g Acet. 2 g ABI Kokes under tilbakeløp i 2 h	100 g Xyl. 2 g ABI Tilsettes i løpet av 4 h og kokes under til- bakeløp	150 g HFAN Tilsettes i løpet av 1 h	Seig, hvit
19	800 g MMA 600 g HFAN 400 g Xyl. 16 g TDM 2 g BPIC 2 g ABI Kokes under tilbakeløp i 1 h	400 g Xyl. 2 g BPIC Tilsettes i løpet av 4 h og kokes under til- bakeløp i 1 h	Fortynnes 1 del med 2 deler og en opløsning av 10% P-1 i 90% Acet.	Sprøytes til meget hvit, seig film
20	100 g P-1 200 g MMA 900 g Acet. 2 g ABI Kokes under tilbakeløp i 2 h	100 g Xyl. 2 g ABI Tilsettes i løpet av 4 h	150 g HFAN Kokes under tilbakeløp i 1 h	Utmerket hvitt, glatt belegg, når det fortynnes med acet. og på- sprøytes ved 2 atmosfærers trykk

129048

24

Tabell 2 (forts.)

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
21	200 g P-1 400 g MMA 360 g Tol. 1440 g MEK 4 g ABI Kokes under tilbakeløp i 2 h	200 g Xyl. 4 g ABI Tilsettes i løpet av 4 h	300 g HFAN Kokes under tilbakeløp i 1 h	Hvit
22	780 g MMA 20 g MMAc 600 g HFAN 400 g Xyl. 16 g TDM 1 g BPIC 2 g ABI Kokes under tilbakeløp i 1 h	400 g Xyl. 1 g BPIC Tilsettes i løpet av 4 h, etter 2 h forløp til- settes 10 g EI	200 g P-1 1800 g Acet.	Hvit og hård
23	780 g MMA 20 g MAAc 1000 g HFAN 16 g TDM 1 g BPIC 2 g ABI Kokes under tilbakeløp i 1 h	400 g HFAN 1 g BPIC Tilsettes i løpet av 4 h, etter 2 h forløp tilsettes 10 g EI; etter til- setningen kokes under tilbakeløp i 1 h	200 g P-1 1800 g Acet.	Hvit
24	200 g P-1 400 g MMA 1800 g Acet. 6 g ABI Kokes under tilbakeløp i 2 h	500 g HFAN 6 g ABI Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp i 1 h		Hvit, eksepsjonell refleksjon

Tabell 2 (forts.)

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
25a	200 g P-1 400 g MMA 360 g Tol. 1440 g MEK 4 g ABI Kokes under tilbakeløp i 2 h	500 g HFAN 4 g ABI Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp i 1 h		Overtrekk sprøytet på plate er meget seigt, hvitt, halv- glans
25b	do.	do.	Fortynnes med tilsvarende mengde acet.	Overtrekk sprøytet på plate er meget seigt, hvitt, halv- glans; passerer 2000 gangers gnide- prøve; fjernes uten uhell.
26	200 g P-5 400 g MMA 1800 g Act. 6 g ABI Kokes under tilbakeløp i 2 h	500 g HFAN 6 g ABI Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp i 1 h		Trukket film, seig og hvit, sprøytet film hvit, dårlig heftning
27	200 g P-2 400 g MMA 1800 g Acet. 6 g ABI Kokes under tilbakeløp i 2 h	500 g HFAN 6 g ABI Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp i 1 h		Trukket film hvit, middels seig, sprøytet film, god, seig, hvit, meget matt
28	200 g P-1 400 g Sty. 1440 g MEK 360 g Tol. 6 g ABI Kokes under tilbakeløp i 2 h	500 g HFAN 6 g ABI Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp i 1 h		Trukket film hvit, ikke særlig seig

129048

26

Tabell 2 (forts.)

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
29a	100 g P-6 40 g P-1 160 g Acet.	35 g HFAN		Klar
29b	do.	70 g HFAN		Meget hvit, seig, høyglans
29c	100 g P-6 40 g P-1 160 g Acet.	105 g HFAN		Meget hvit, mindre glansfull enn 29b
29d	do.	140 g HFAN		do.
30a	190 g MMA 5 g MAAC 5 g BDM 700 g MEK 2 g BP Kokes under tilbakeløp i 1 h	100 g MEK 2 g BP Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp 1 h lengre	100 g HFAN	Klar
30b	do.	do.	500 g HFAN	Bløt, god, hvit
31a	180 g MMA 20 g AN 700 g MEK 2 g BP Kokes under tilbakeløp i 1 h	100 g MEK 2 g BP Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp 1 h mere	100 g HFAN	Klar
31b	do.	do.	300 g HFAN	Hvit
32a	195 g MMA 5 g MAAC 700 g MEK 2 g BP Kokes under tilbakeløp 1 h	100 g MEK 2 g BP Tilsettes i løpet av 4 h, kokes under tilbakeløp i 1 h		Klar
32b	do.	do.	300 g HFAN	Blank, hvit

Tabell 2 (forts.)

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
33a	180 g MMA 10 g MAAC 10 g BDM 700 g MEK 2 g BP Kokes under tilbakeløp i 1 h	100 g MEK 2 g BP Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp 1 h mere	100 g HFAN	Delvis hvit
33b	do.	do.	200 g HFAN	Hvit, skjør
34a	10 g nylon ("Zytel 61") 90 g Meth. Oppvarmes til oppløsning	25 g vann		Klar
34b	do.	45 g vann		Seig, hvit
35	180 g P-1 720 g Acet. Oppløs	180 g vann		Hvit
36	100 g P-8 1350 g EA Oppløs	250 g OAMS		Klar, blålig støpning
37	25 cm ³ av preparat ifølge eks. 36	15 cm ³ OAMS		Meget hvit
38	100 g P-9 40 g P-1 160 g Acet.	60 g HFAN		Hvit
39	50 g P-1 500 g MMA 50 g MMAC 360 g Tol 1440 g MEK 4 g BP Kokes under tilbakeløp 2 h	500 g HFAN 4 g BP Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp i 1 h mere		Sprøytes hvit

Tabell 2 (forts.)

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
40	100 g P-1 460 g MMA 40 g MAAC 360 g Tol. 1440 g MEK 4 g BP Kokes under tilbakeløp i 2 h	500 g HFAN 4 g BP Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp i 1 h mere		Sprøytes hvit
41	720 g MMA 40 g LMA 40 g MAAC 8 g ABI 1200 g Acet. Kokes under tilbakeløp i 2 h	800 g HFAN 12 g BP Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp i 1 h mere		Sprøytes hvit
42	760 g MMA 40 g MAAC 8 g ABI 1600 g Acet. Kokes under tilbakeløp i 2 h	800 g HFAN 12 g BP Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp i 1 h mere		Sprøytes hvit
43	100 g P-1 460 g MMA 40 g MAAC 1800 g Acet. 4 g ABI Kokes under tilbakeløp i 2 h	500 g HFAN 6 g BP Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp i 1 h		Trekkes ned meget hvit og sprøytes hvit
44	50 g P-1 500 g MMA 50 g MAAC 8,25 g ABI 1800 g Acet. Kokes under tilbakeløp i 2 h	500 g HFAN 8,25 g ABI Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp i 1 h		Sprøytes hvit

Tabell 2 (forts.)

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
45	100 g P-1 460 g MMA 40 g MAAC 4 g BP 1800 g MEK Kokes under tilbakeløp i 2 h	500 g HFAN 4 g BP Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp i 1 h		Sprøytes hvit
46	100 P-1 420 g MMA 40 g MAAC 1800 g Acet. 40 g LMA 4 g ABI Kokes under tilbakeløp i 2 h	500 g HFAN 6 g BP Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp i 1 h		Trekkes ned meget hvit, matt
47	720 g MMA 80 g AN 12 g ABI 1200 g Act. Kokes under tilbakeløp i 2 h	1200 g HFAN 12 g BP Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp i 1 h mere		Sprøytes hvit
48	500 g P-10 2,5 g H ₃ PO ₄ 200 g P-1 800 g Acet.	500 g HFAN		Hvit
49	400 g MMA 200 g P-1 360 g Tol. 1440 g MEK 4 g BP Kokes under tilbakeløp i 2 h	500 g HFAN 4 g BP Tilsettes i løpet av 4 h, kokes der- etter under tilbakeløp i 1 h		Hvit

Tabell 2 (forts.)

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
50	40 g LMA 360 g MMA 200 g P-2 360 g Tol. 1000 g MEK 4 g ABI Kokes under tilbakeløp i 2 h	440 g MEK 4 g ABI Tilsettes i løpet av 4 h, kokes under tilbakeløp i 1 h	500 g HFAN	Sprøytes hvit, temmelig elastisk
51	80 g LMA 320 g MMA 200 g P-2 360 g Tol. 1000 g MEK 4 g ABI Kokes under tilbakeløp i 2 h	440 g MEK 4 g ABI Tilsettes i løpet av 4 h, kokes under tilbakeløp i 1 h	500 g HFAN Tilsettes langsomt	Sprøytes hvit, elastisk
52a	500 g MEK 100 g P-4 Oppløs	25 g HFAN		Hvit
52b	do.	50 g HFAN		Bedre hvit
53	100 g av preparat ifølge eks. 49	10 g av en copolymer inneholdende 80% MMA, 1,5% LMA og 5% MAAC		God, hvit, seig
54	100 g av preparat ifølge eks. 49	10 g av en copolymer inneholdende 70% MMA, 25% LMA og 5% MAAC		God, hvit, seig
55	20 ml P-18 20 ml P-19 80 ml opp- løsning av 20% P-1 i Acet.	32 ml HFAN		Hvit

Tabell 2 (forts.)

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
56	100 ml P-18 100 ml P-19 400 ml av en oppløsning av 20% P-1 i Acet. 20 g P-11 10 g P-12	300 ml HFAN		Meget hvit og seig
57a	1080 g MMA 120 g MAAC 850 g MEK 750 g HFAN 12 g BP Kokes under tilbakeløp i 1 h	200 g MEK 12 g BP Tilsettes i løpet av 4 h, kokes under tilbakeløp i 1 h		Klar
57b	50 ml P-18 50 ml P-19 200 ml av en oppløsning av 20% P-1 i Acet. 50 ml av preparat iflg. eks. 57a	170 ml HFAN		Meget hvit og skjør
58a	138 g P-21 80 g P-20 80 g P-1 320 g Acet.			
58b	do.	150 g HFAN		Hvit
58c	do.	200 g HFAN		Diskontinuerlig
59a	138 g P-21 80 g P-20	80 g P-1 320 g Acet.		Hvit
59b	do.	do.	50 g OAMS	Diskontinuerlig

129048

32

Tabell 2 (forts.)

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
60a	350 g av en acrylcopolymer inneholdende hydroxylgrupper 150 g P-10 10 g H ₃ PO ₄ 200 g P-1 800 g Acet.			Uklar
60b	500 g av preparat ifølge eks. 60a	50 g HFAN		Uklar
60c	do.	100 g HFAN		Hvit
61a	850 g vann 100 g P-13 50 g AA	50 g DAA		Klar
61b	do.	150 g DAA		Uklar
61c	do.	300 g DAA		Hvit
62	60 g P-1 240 g Acet.	172 g HFAN	20 g TDI	Hvit
63a	200 g P-18 200 g P-19 160 g P-1 640 g Acet. 200 g P-9	300 g HFAN		Hvit, seig
63b	do.	700 g HFAN		Hvit, mindre seig
63c	do.	800 g HFAN		Diskontinuerlig
64	180 g P-1 410 g MEK Oppløs	410 g HFAN Bland godt	40 g MA Kokes under tilbakeløp i 2 h	Hvit
65	180 g P-2 610 g MEK Oppløs	410 g HFAN	24 g MA Kokes under tilbakeløp i 2 h	Hvit

Tabell 2 (forts.)

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
66	100 g av preparat ifølge eks. 49	10 g av en copolymer-oppløsning, bestående av 60% MMA, 23,4% 2-ethylhexylacrylat, 8,3% P-1 og 8,3% MAAC med et faststoffinnhold på 20% i en oppløsningsmiddelblanding bestående av 80/20 acet./HFAN		Godt hvit
67a	400 g MMA 200 g P-1 360 g Tol. 1000 g MEK 4 g ABI Kokes under tilbaketilbakekøp i 2 h	440 g MEK 4 g ABI Tilsettes i løpet av 4 h og kokes under tilbaketilbakekøp i 1 h	500 g HFAN Tilsettes langsomt	
67b	1000 g av preparat ifølge eks. 67a	22,2 g butylbenzylfthalat		Sprøytes hvit
68	40 g BMA 360 g MMA 20 g P-2 360 g Tol. 1000 g MEK 4 g ABI Kokes under tilbaketilbakekøp i 2 h	440 g MEK 4 g ABI Tilsettes i løpet av 4 h, kokes under tilbaketilbakekøp	500 g HFAN Tilsettes langsomt	Sprøytes hvit, temmelig elastisk
69	80 g BMA 320 g MMA 200 g P-2 360 g Tol. 1000 g MEK 4 g ABI Kokes under tilbaketilbakekøp i 2 h	440 g MEK 4 g ABI Tilsettes i løpet av 4 h, kokes under tilbaketilbakekøp i 1 h	500 g HFAN Tilsettes langsomt	Sprøytes hvit

129048

34

Tabell 2 (forts.)

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
70	300 g P-6 400 g Acet. 100 g P-2 Oppløs ved 66°C	150 g HFAN		Hvit
71	300 g P-15 800 g Acet. 100 g P-2 Oppløs	600 g Acet. 1,5 g H ₃ PO ₄	250 g HFAN	Ovnstørret film er seig og hård, god heftning og hvithet, som bibeholdes selv etter gjennomfuktning med aceton
72	300 g P-15 22,5 g P-14 600 g Acet. 100 g P-2 Oppløs	800 g Acet. 1,5 g H ₃ PO ₄	250 g HFAN	Seig og hvit
73	100 g P-17 7,5 g P-14 500 g Acet. 50 g P-2 60 g HFAN 0,5 g H ₃ PO ₄	500 g Acet.	60 g HFAN	Meget hvit, lav glans
74	100 g P-17 7,5 g P-14 500 g MEK 50 g P-2 60 g HFAN 0,5 g H ₃ PO ₄	60 g HFAN 500 g MEK		God hvit halvglass, temmelig seig
75	100 g P-15 7,5 g P-14 1000 g Acet. 50 g P-2 0,5 g H ₃ PO ₄	180 g HFAN		Plater sprøytet og ovnstørret, hvit, temmelig seig
76a	200 g P-15 2000 g Acet. 100 g P-2 6 g "Epon 1001" 15,8 g P-16			

Tabell 2 (forts.)

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
76b	116 g av preparat ifølge eks. 76a	8 g HFAN		Utmerket hvit
77a	100 g P-15 1000 g Act. 50 g P-2 10,8 g P-14 3,6 g "Epon 1001" 9,5 g P-16 0,7 g H ₃ PO ₄			
77b	116 g av preparat ifølge eks. 77a	8 g HFAN		Utmerket hvit
78	200 g P-15 2000 g Acet. 100 g P-4 21,6 g P-14 7,2 g "Epon 1001" 19 g P-16 1,4 g H ₃ PO ₄	120 g HFAN		Hvit
79a	1600 g MMA 1200 g HFAN 800 g Xyl. 32 g TDM 4 g BPIC 4 g ABI Kokes under tilbakeløp i 1 h	800 g Xyl. 4 g BPIC	Tilsettes i løpet av 4 h, kokes under tilbakeløp i 1 h	
79b	50 ml P-18 50 ml P-19 200 ml 20% oppløsning av P-1 i Acet. 50 ml av preparat iflg. eks. 79a 150 ml HFAN			Meget hvit

Tabell 2 (forts.)

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
80a	300 g MMA 800 g Acet. 6 g ABI 500 g HFAN Kokes under tilbakeløp i 2 h	3 g ABI 100 g Acet. Tilsettes i løpet av 4 h, kokes under tilbakeløp i 1 h		Klar
80b	30 ml av preparat ifølge eks. 80a	15 ml HFAN		Hvit
80c	100 g av preparat ifølge eks. 80a 20 g P-1 80 g Acet.			Klar
80d	do.	50 g HFAN		Meget hvit

I det følgende eksempel illustreres utførelsen av foreliggende oppfinnelse med et oppløsningsmiddelsystem hvori ingen av væskene hver for seg er et oppløsningsmiddel for polymeren, men er et oppløsningsmiddel for polymeren når de er sammenblandet.

Eksempel 81

Der fremstilles en oppløsning bestående av toluen (700 g), ethanol (200 g), xylen (100 g) og celluloseacetatbutyrat (P-1) (100 g). Etter påføring som film, er den første fordampning hovedsakelig ethanol og toluen. Når der er fjernet tilstrekkelig meget av denne blanding fra systemet, skjer der gelatinering. Etter gelatineringen forårsaker fortsatt fordampning hovedsakelig av denne blanding til slutt faseparasjon, hvori xylenet og noe av toluenet utfelles som meget små dråper. Avsluttende fordampning av oppløsningsmiddel gir en kontinuerlig, ugjennomsiktig hvit film.

Når det ovenstående eksempel gjentas under erstatning av de 100 g celluloseacetatbutyrat benyttet i eksemplet, med 50 g celluloseacetatbutyrat, fåes der en diskontinuerlig film.

Eksempel 82

Til en del av overtrekkspreparatet fremstilt ifølge eksempel 19 (300 g) tilsettes et magenta-färvestoff (3 g) og aceton (300 g). Preparatet sprøytes på et substrat og tørres. Den tørre mikroporøse film har en rosenrød farve.

Eksempel 83 - 90

I disse eksempler blandes de bestanddeler som er anført i tabell 3 under overskriften "trinn 1" og kokes under tilbakeløp i 1 time. De stoffer som er oppført i spalten med overskriften "trinn 2", tilsettes derefter i løpet av 4 timer hvorunder blandingen holdes omtrent ved tilbakeløpstemperatur. Etter denne tilsetning kokes blandingen ytterligere under tilbakeløp i 1 time. Der tas en prøve på ca. 0,5 liter av det preparat som fåes ved slutten av trinn 2, og til resten settes det materiale som er angitt i spalten med overskrift "trinn 3". Der dannes en film av det preparat som er erholdt ved slutten av trinn 2 (film A) og en annen film av det preparat som er erholdt ved slutten av trinn 3. De dannede filmer beskrives i spalten med overskrift "beskrivelse av film". Alle filmer som er hvite, er mikroporøse.

Tabell 3

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
83	150 g P-1 225 g Sty. 225 g MMA 400 g Eth. 200 g Tol. 400 g MEK 4 g BP 8 g TDM	400 g HFAN 4 g BP	400 g HFAN	Film A: hvit, meget seig. Film B: hvit, temmelig seig.
84	150 g P-1 400 g MMA 50 g Sty. 400 g Eth. 200 g Tol. 400 g MEK 4 g BP 8 g TDM	400 g HFAN 4 g BP	400 g HFAN	Film A: hvit, meget seig. Film B: diskontinuerlig

129048

38

Tabell 3 (forts.)

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
85	200 g P-1 400 g MMA 400 g Eth. 200 g Tol. 400 g MEK 4 g BP 8 g TDM	400 g HFAN 4 g BP	400 g HFAN	Film A: klar. Film B: meget hvit, seig.
86	150 g P-1 400 g MMA 50 g LO 400 g Eth. 200 g Tol. 400 g MEK 4 g BP 8 g TDM	400 g HFAN 4 g BP	100 g HFAN	Begge filmer hvite
87	200 g P-1 400 g MMA 400 g Eth. 200 g Tol. 400 g MEK 4 g BP 8 g TDM	400 g HFAN 4 g BP	400 g HFAN	Film A: klar. Film B: hvit, skjør.
88	200 g P-1 20 g MAAc 360 g MMA 20 g GMA 400 g MEK 200 g Eth. 400 g Tol. 4 g BP 8 g TDM	400 g HFAN	400 g HFAN	Film A: meget hvit og seig. Film B: diskon- tinuerlig.

Tabell 3 (forts.)

<u>Eks.</u>	<u>Trinn 1</u>	<u>Trinn 2</u>	<u>Trinn 3</u>	<u>Beskrivelse av film</u>
89	200 g P-1 20 g MAAC 380 g MMA 400 g MEK 200 g Eth. 400 g Tol. 4 g BP 8 g TDM	400 g HFAN	400 g HFAN	Film A: meget hvit og seig. Film B: diskontinuerlig.
90	200 g P-1 400 g MMA 400 g Eth. 200 g Tol. 400 g MEK 4 g BP 8 g TDM	400 g VHFN 4 g BP	400 g VHFN	Film A: ikke hvit. Film B: hvit, seig.

Eksempel 91

En oppløsning inneholdende acrylamid (37,5 g), styren (206 g), methacrylsyre (18,7 g), ethylacrylat (487 g), tertiær dodecylmercaptan (7,5 g), methylethylketon (1320 g), aromatisk naftha med høyt flammepunkt (195 g), azobisisobutyronitril (0,94 g) og celluloseacetatbutyrat (P-1) (375 g) kokes under tilbakeløp i 15 minutter. Oppvarmingen under tilbakeløp fortsettes i 3,75 timer. I intervaller på 45 minutter, 1 time og 45 minutter, 2 timer og 45 minutter og 3 timer og 34 minutter tilsettes der ytterligere porsjoner av azobisisobutyronitril (0,94 g) i aromatisk naftha med høyt flammepunkt (10 g). Sammen med den siste tilsetning tilsettes også 40%-ig butylformcelopløsning i butanol (80 g), maleinsyreanhydrid (1 g) og aromatisk naftha med høyt flammepunkt (80 g), og blandingen kokes under tilbakeløp i 3 timer. Der tilsettes ytterligere aromatisk naftha med høyt flammepunkt (237 g), og der trekkes en film av oppløsningen. Filmen blir ved tørring meget hvit.

Eksempel 92

En del av det preparat som er fremstilt ifølge det foregående eksempel (33,8 g), blandes med aromatisk naftha med høyt flammepunkt (52,6 g), og der trekkes en film. Etter tørring er filmen hvit.

Eksempel 93

Methylmethacrylat (1600 g), aromatisk naftha med høyt flammepunkt (1200 g), xylen (800 g), tertiær dodecylmercaptan (32 g), tertiær butylperoxyisopropylcarbonat (4 g), og azobisisobutyronitril (4 g) blandes, oppvarmes og kokes under tilbakeløp i 1 time. Der tilsettes derpå i løpet av 4 timer xylen (800 g) og azobisisobutyronitril (4 g), og blandingen kokes under tilbakeløp i 1 time. En del av denne oppløsning (200 g) blandes med en oppløsning bestående av 20 vekt% cellulose-acetatbutyrat (P-1) i aceton (200 g) og med ytterligere aceton (200 g). Til en del av denne oppløsning (100 g) settes der en grønn pigmentpasta (1,60 g) bestående av 12% heliogen-grønt pigment, 30% acrylcopolymer (50% faststoff), 55,5% xylen og 2,5% butanol, og preparatet blandes grundig. En film sprøytet av denne blanding blir ugjennomsiktig grønn ved tørring.

Eksempel 94

Den ovenstående fremgangsmåte gjentas idet man istedenfor den grønne pigmentpasta anvender et aluminiumpigment (0,63 g) bestående av 30% aluminium ("Alcoa 1595" pigment), 16,17% xylen, 25% acrylcopolymer (50% faststoff) og 2,53% butanol, og preparatet sprøytes, hvorved der fåes en ugjennomsiktig grå film.

Eksempel 95

En film trekkes fra et preparat bestående av 14 vekt% celluloseacetatbutyrat (P-1), 43 vekt% aromatisk naftha med høyt flammepunkt og 43 vekt% methylethylketon. Filmen trekkes på en plate, og vekten av plate pluss film bestemmes med periodiske mellomrom. Resultatene av disse målinger er angitt i tabell 4.

Tabell 4

Tid (sek.)	Vekt	Tid (sek.)	Vekt	Tid (sek.)	Vekt
0	2,30 g	380	1,88 g	2903	1,69 g
32	2,25 g	416	1,86 g	3210	1,68 g
60	2,20 g	490	1,84 g	3306	1,67 g
84	2,18 g	536	1,83 g	3545	1,66 g
103	2,16 g	585	1,82 g	3866	1,65 g
119	2,14 g	668	1,81 g	3937	1,64 g
140	2,11 g	740	1,80 g	4037	1,63 g
170	2,06 g	1002	1,79 g	4366	1,62 g
228	2,02 g	1174	1,78 g	4620	1,61 g
248	2,00 g	1283	1,77 g	4806	1,60 g
265	1,98 g	1474	1,76 g	5100	1,59 g
283	1,96 g	1648	1,75 g	5152	1,58 g
302	1,94 g	1794	1,74 g	5206	1,57 g
336	1,92 g	1893	1,73 g	5482	1,56 g
357	1,90 g	2012	1,72 g	5642	1,55 g
		2461	1,71 g	5930	1,54 g
		2596	1,70 g	6226	1,53 g

Efter tørring målte filmen 38,0 mm i lengde, 33,0 mm i bredde, $33,0 \times 10^{-3}$ mm i tykkelse og opptok et volum på $4,14 \times 10^{-2}$ cm³ og veiet $1,17 \times 10^{-2}$ g. Filmens spesifikke vekt var således 0,283 g/cm³. I motsetning til dette er spesifikk vekt av en tilsvarende film av celluloseacetatbutyrat (P-1) fremstilt ved vanlige fremgangsmåter 1,240 g/cm³. Det sees derfor at en film fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse er betydelig mindre tett enn en film fremstilt ved vanlige metoder. I virkeligheten resulterer det meste av volumet av ikke-oppløsningsmidlet for celluloseacetatbutyratet (dvs. den aromatiske naftha med høyt flammepunkt) i dannelsen av tomrom i filmen. Dette kan vises ved å sammenligne den virkelige spesifikke vekt av filmen (0,283 g/cm³) med den teoretiske spesifikke vekt, dvs. den spesifikke vekt som filmen ville ha hvis den samlede mengde aromatisk naftha med høyt flammepunkt hadde resultert i dannelsen av tomrom. Denne teoretiske spesifikke vekt kan beregnes som følger:

Volumet av celluloseacetatbutyrat (P-1) pr. 100 g opprinnelig overtrekkspreparat = 11,30 cm³.

Volumet av aromatisk naftha med høyt flammepunkt pr. 100 g opprinnelig overtrekkspreparat = $48,20 \text{ cm}^3$.

Totalt filmvolum fremstilt fra 100 g av det opprinnelige overtrekkspreparat etter fordampning av methylethylketon, og idet man antar at der ikke har funnet sted noen fordampning av den aromatiske naftha med høyt flammepunkt = $59,50 \text{ cm}^3$.

Volumprosent celluloseacetatbutyrat (P-1) i filmen, fremstilt fra 100 g opprinnelig overtrekkspreparat, etter avdampning av methylethylketon, og idet man antar at der ikke er funnet sted noen fordampning av aromatisk naftha med høyt flammepunkt = $\frac{11,30}{59,50} \times 100 = 19$

Den teoretiske spesifikke vekt (virkelig spesifikk vekt av celluloseacetatbutyrat gange prosent, beregnet ovenfor, dividert med 100) = $\frac{19 \times 1,24}{100} = 0,236 \text{ g/cm}^3$.

På figur 3 er de i tabell 4 anførte data opptegnet. Den resulterende kurve illustrerer fordampningshastigheten av oppløsningsmiddelblanding fra den trukne film. I området AB skyldes det meste av vekt tapet fordampningen av methylethylketon. På et eller annet punkt langs linjen AB gelatinerer celluloseacetatbutyratet, og på et senere tidspunkt utfelles den aromatiske naftha med høyt flammepunkt som små dråper i celluloseacetatbutyrat-matriksen. Fordampningen av det meste av den aromatiske naftha med høye flammepunkt skjer langs linjen BC. Etter at all aromatisk naftha med høyt flammepunkt er fordampet, blir der en ugjennomsiktig, mikroporøs film av celluloseacetatbutyrat tilbake.

Eksempel 96 - 107

I disse eksempler fremstilles en rekke preparater med forskjellige konsentrasjoner av celluloseacetatbutyrat (P-1), methylethylketon (MEK) og aromatisk naftha med høyt flammepunkt (HFAN). Vektprosenten av hver av disse bestanddeler er for hvert eksempel anført i tabell 5.

Tabell 5

<u>Eks.</u>	<u>P-1</u>	<u>MEK</u>	<u>HFAN</u>
96	20,0%	60,0%	20,0%
97	24,0%	38,0%	38,0%
98	22,0%	39,0%	39,0%
99	20,0%	40,0%	40,0%
100	18,0%	41,0%	41,0%
101	17,0%	41,5%	41,5%
102	16,0%	42,0%	42,0%
103	15,0%	42,5%	42,5%
104	14,0%	43,0%	43,0%
105	13,0%	43,5%	43,5%
106	12,0%	44,0%	44,0%
107	7,0%	46,5%	46,5%

Preparatene ifølge hvert av eksemplene 96 - 107 er opptegnet i et trekantdiagram vist i figur 4. I denne figur beregnes konsentrasjonen av den høyere-flyktige væske, methylethylketon (MEK), fra spissen G, konsentrasjonen av ikke-oppløsningsmiddel med lavere-flyktighet for polymeren, aromatisk nafta med høyt flammepunkt (HFAN), fra spissen A, og konsentrasjonen av den filmdannende, gelatinerbare polymer, celluloseacetatbutyrat (P-1), fra spissen M. De inntegnede punkter svarer til preparatene ifølge eksemplene 96 - 107.

Idet der fortsatt henvises til figur 4 tørres preparater i det omtrentlige område ABG som diskontinuerlige filmer, preparater i det omtrentlige område BFG som kontinuerlige hvite filmer med Kubelka-Munk-spredningskoeffisienter større enn 12,7 resiproke μm ved 4400 Å og større enn 2,54 resiproke μm ved 5600 Å, og preparater i det omtrentlige område EFG som kontinuerlige filmer med Kubelka-Munk-spredningskoeffisienter mindre enn 12,7 resiproke μm ved 4400 Å og mindre enn 2,54 resiproke μm ved 5600 Å. Ordet "omtrentlig" er nødvendig på grunn av de mulige variasjoner for filmtørningsbetingelsene (som fuktighet, temperatur og atmosfæretrykk).

Preparatene ifølge eksemplene 96 - 100, 102, 104, 106 og 107 påføres med forskjellige kontrollerte filmtykkelser over hvitt og sort glass og over stålplater og får lov til å tørre grundig. Den totale refleksjon såvel som de ikke-speilende refleksjoner måles med

et opptegnende spektrofotometer forsynt med en digital tristimulus-integrator (forkortet til TSI). Refleksjonene opptegnes for hver 200 Å intervall fra digital-utgangssignalet fra TSI for filmen over hvitt, R, filmer over sort, R₀ og for det hvite glass-substrat, R_g. Alle målinger skjer i forhold til presset BaSO₄-hvitt standard, som har en gjennomsnittlig absolutt refleksjon svarende til omkring 97,5%. Alle avlesninger korrigeres til absolutt refleksjon ved multiplikasjon med 0,975. (Mere korrekt bør en nøyaktig korreksjon gjøres for hver bølgelengde, men feilen ved å benytte 0,975 er maksimalt kun ca. 1%).

Der foretas korreksjoner for overflaterrefleksjonen ved hjelp av følgende ligning:

$$R^1 = \frac{k_1 + (1 - k_1)(1 - k_2) R}{1 - k_2 R}$$

hvor R¹ er den totale refleksjon, R er den interne refleksjon (benyttet i Kubelka-Munk-ligningen), k₁ er den første overflate-Fresnel-refleksjon (glans), og k₂ er korreksjonen for refleksjonen fra undersiden av overflaten-luftgrenseflaten. Verdier på 0,04 for k₁ og 0,40 for k₂ benyttes ved disse beregninger. (Se dessuten Saunderson, J. L., J. Opt. Soc. Am. 32, 727-36 (1942)).

Sprednings- og absorpsjonskoeffisientene beregnes fra ligning 4 for 16 bølgelengder, fra 4000 til 7000 Å med 200 Å intervaller. TiO₂-pigment måles også og beregnes på tilsvarende måte til sammenligning. Til sammenligningsformål beregnes spredningskoeffisientene for en filmtykkelse på 0,0254 mm. TiO₂ beregnes for 100 vekt% tørt pigment, idet en tykkelse på 0,0254 mm danner basis for sammenligningen. Tabell 6 gir en oversikt over de erholdte resultater ved tre utvalgte bølgelengder, 4400 Å (fiolett), 5600 Å (gulgrønt) og 6800 Å (rødt).

R_∞ bestemmes ut fra a-b unntatt for TiO₂ i hvilket tilfelle den måles. Materialene ifølge oppfinnelsen er hvitere ved fullstendig dekning enn TiO₂.

Den tilsynelatende absorpsjonskoeffisient, K, er antagelig ikke en sann absorpsjon unntatt for TiO₂ ved 4400 Å og lavere bølgelengder. Det som synes å være absorpsjon, er antagelig lystap som følge av multipel spredning.

Opptegnelse av log S i forhold til bølgelengden er en rett linje for materialene i eksemplene, slik at kurvene kan ekstrapoleres ut fra de tre verdier som er anført i tabellen.

Tabell 6

Pre- parat iflg. eks.	Tykk- else (μm)	4400 Ångstrøm			5600 Ångstrøm			6800 Ångstrøm		
		S- μm	K- μm	R	S- μm	K- μm	R	S- μm	K- μm	R
96	22,86	0,1542	0,0508	--	0,0836	0,0348	--	--	--	--
97	33,02	193,04	--	--	167,64	--	--	131,92	--	--
98	40,64	287,02	--	--	276,86	--	--	218,64	--	--
99	22,86	502,92	0,408	0,961	378,46	0,0356	0,956	274,32	0,348	0,953
100	35,56	360,68	0,330	0,959	276,86	0,0279	0,957	226,06	0,254	0,954
100	10,16	421,64	0,457	0,944	251,46	0,0508	0,948	149,86	0,406	0,928
102	40,64	314,96	0,279	0,958	285,62	0,0179	0,957	241,30	0,203	0,954
104	30,48	335,28	0,356	0,954	265,78	0,0254	0,957	240,38	0,348	0,952
104	10,16	393,70	--	--	274,32	--	--	190,50	--	--
106	6,96	408,94	0,203	0,970	304,80	0,0127	0,971	224,02	0,050	0,979
107	50,08	213,46	0,254	0,954	187,96	0,0179	0,958	170,34	0,179	0,957
107	20,32	190,50	0,229	0,953	162,56	0,0152	0,956	144,78	0,0127	0,959
TiO ₂	17,78	655,32	2,79	0,912	510,54	0,152	0,925	388,67	0,127	0,920
og en konsen- trasjon på 2 vekt% pigment i fil- men		(100 vekt%)	(målt)	(100 vekt%)	(målt)	(100 vekt%)	(målt)	(100 vekt%)	(målt)	(målt)

Eksempel 108

Et preparat bestående av aceton (200 g), celluloseacetatbutyrat (P-7) (100 g), en acrylpolymer inneholdende 4% hydroxypropylmethacrylat, 4% hydroxyethylmethacrylat og 2% methacrylsyre med faststoffinnhold på 50% i en 90/10 xylene/butanolblanding (120 g), en butylert melaminharpiks med 50% faststoffinnhold i en 50/50 xylene/butanolblanding (80 g) og vann (100 g) fremstilles. Dette preparat gir, når det sprøytes og tørres, en hvit blank film som etter ovnstørring ved 149°C i 30 minutter resulterer i et hårdt, oppløsningsmiddelmodstandsdyktig overtrekkspreparat hvori melaminharpiksen med hell har tverrbundet en betydelig del av hydroxygruppene i celluloseacetatbutyratet og i acrylpolymeren.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av kontinuerlige, opake filmer ved på et underlag i form av en våt film å påføre et filmdannende materiale inneholdende minst en filmdannende gelerbar polymer og en oppløsningsmiddelblanding for polymeren, hvilken oppløsningsmiddelblanding består av to med hverandre blandbare væsker, hvorav minst én er et ikke-oppløsningsmiddel for polymeren med lavere flyktighet enn den annen væske i oppløsningsmiddelblandingen, og idet oppløsningsmiddelblandingen og polymeren danner en enkelt fase, hvorefter oppløsningsmidlet fjernes fra filmen på substratet,

k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden av ikke-oppløsningsmiddel med lavere flyktighet avpasses slik i blandingen at den, etter fjernelse av oppløsningsmiddelblandingen fra det filmdannende materiale, som ble påført på underlaget, er tilstrekkelig stor til at der dannes en film med en Kubelka-Munsk spredningskoeffisient som er større enn 12,7 resiproke μm ved 4400 Å og større enn 2,54 resiproke μm ved 5600 Å, og som har adskilte, lukkede celler som gjør filmen opak.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

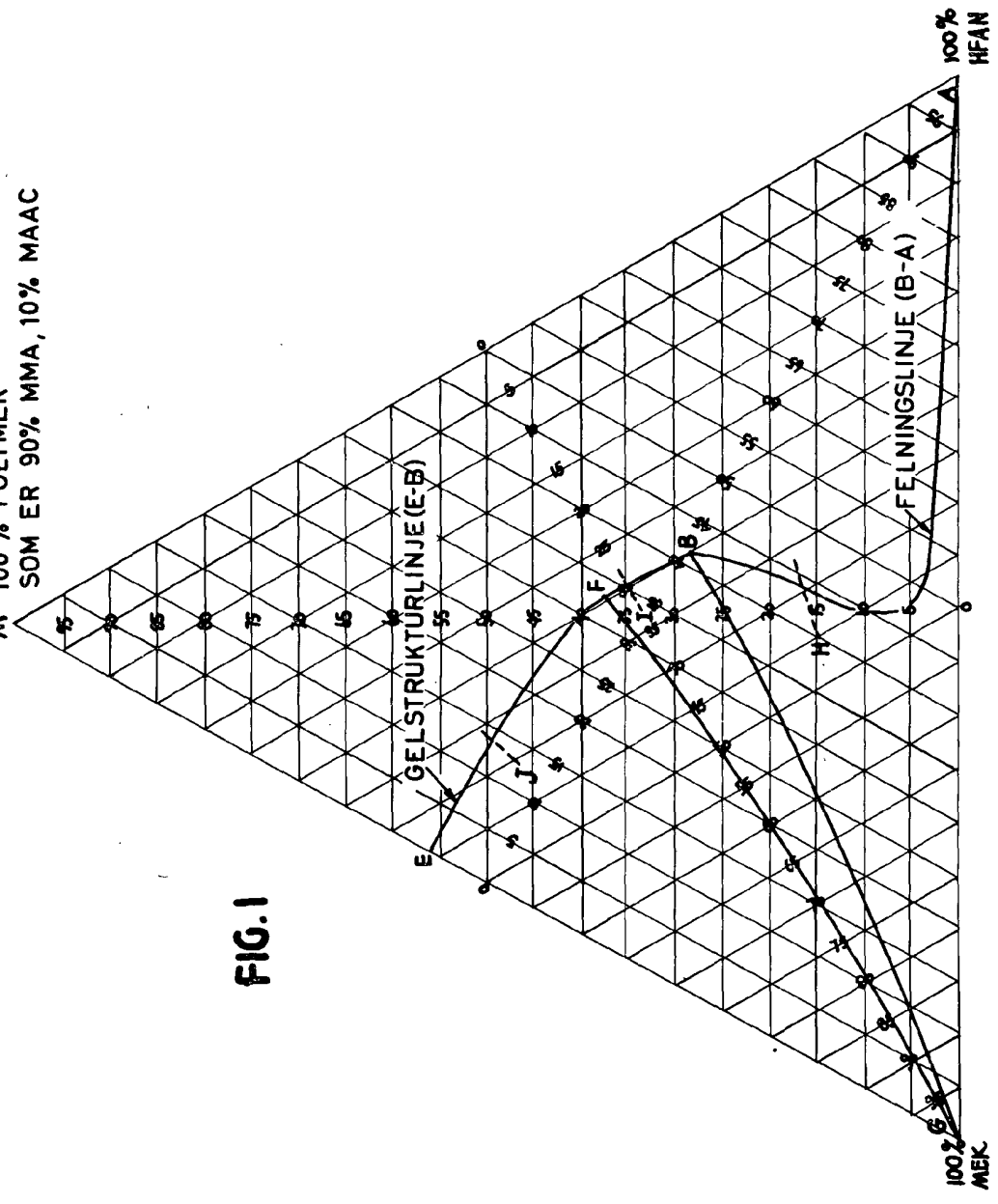
k a r a k t e r i s e r t v e d at filmens adskilte, lukkede celler gis en gjennomsnittscellestørrelse på under 1,0 μm .

(56) Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 899717, 946069

M 100% POLYMER
SOM ER 90% MMA, 10% MAAC

FIG. I



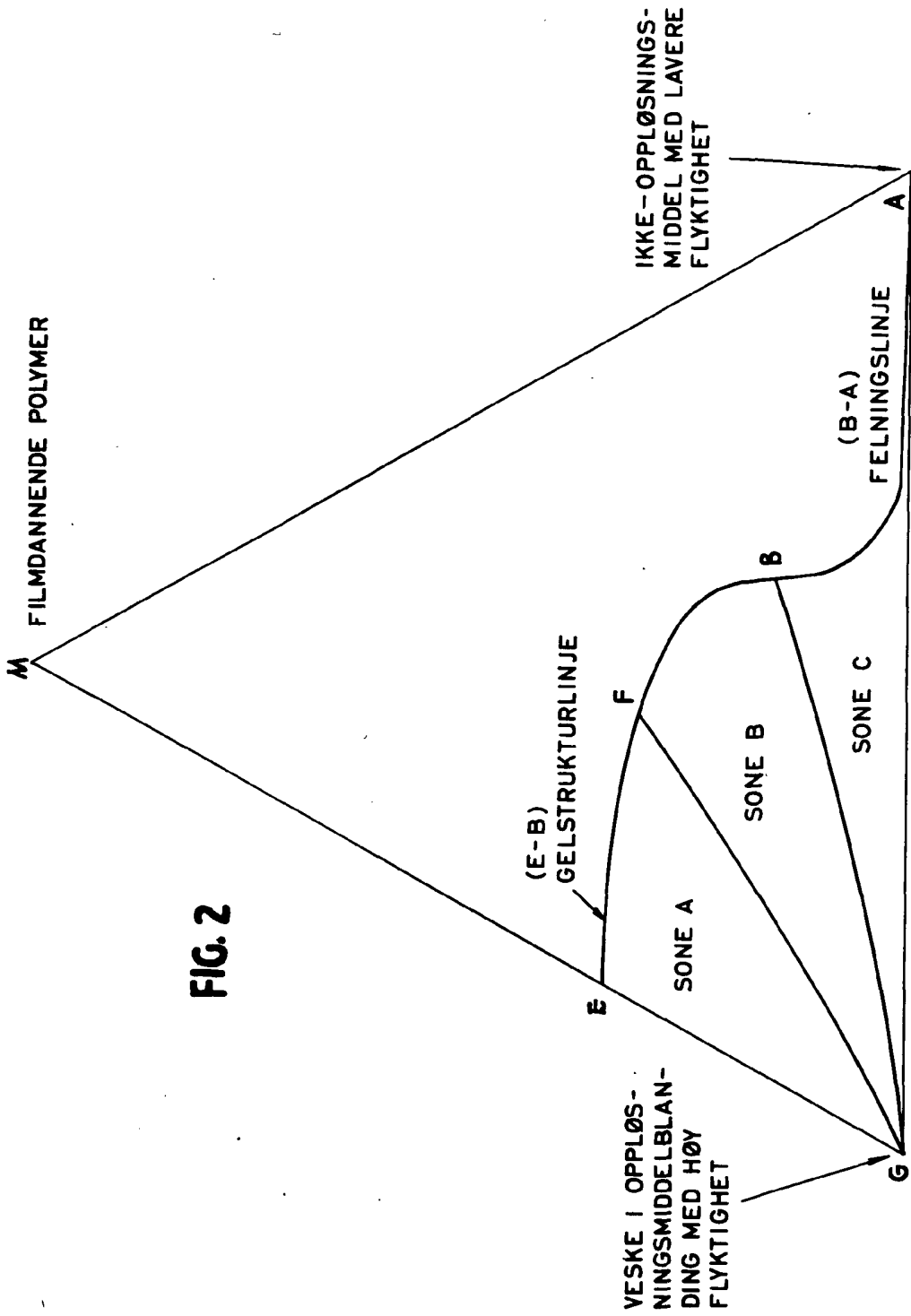


FIG. 2

129048

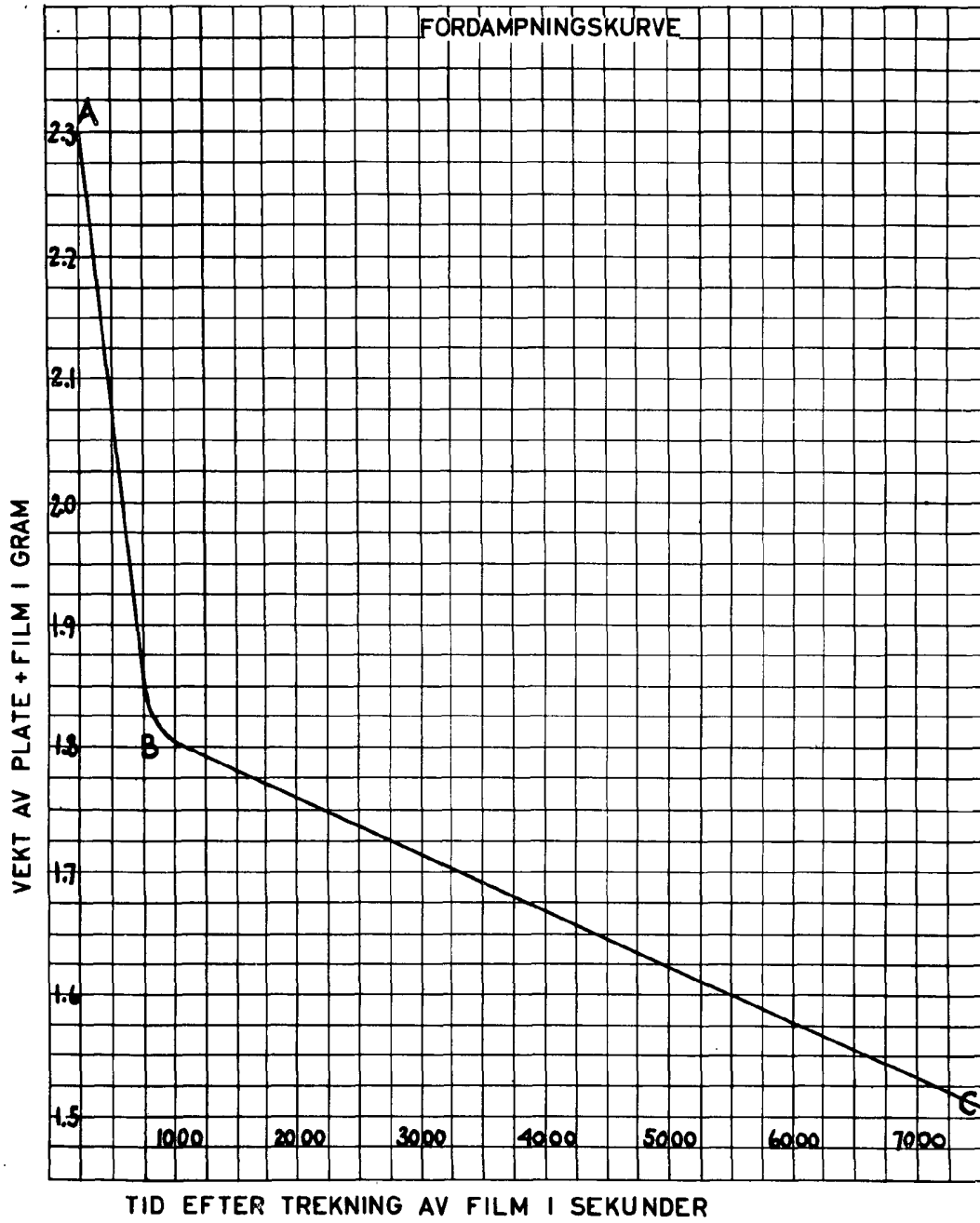


FIG. 3

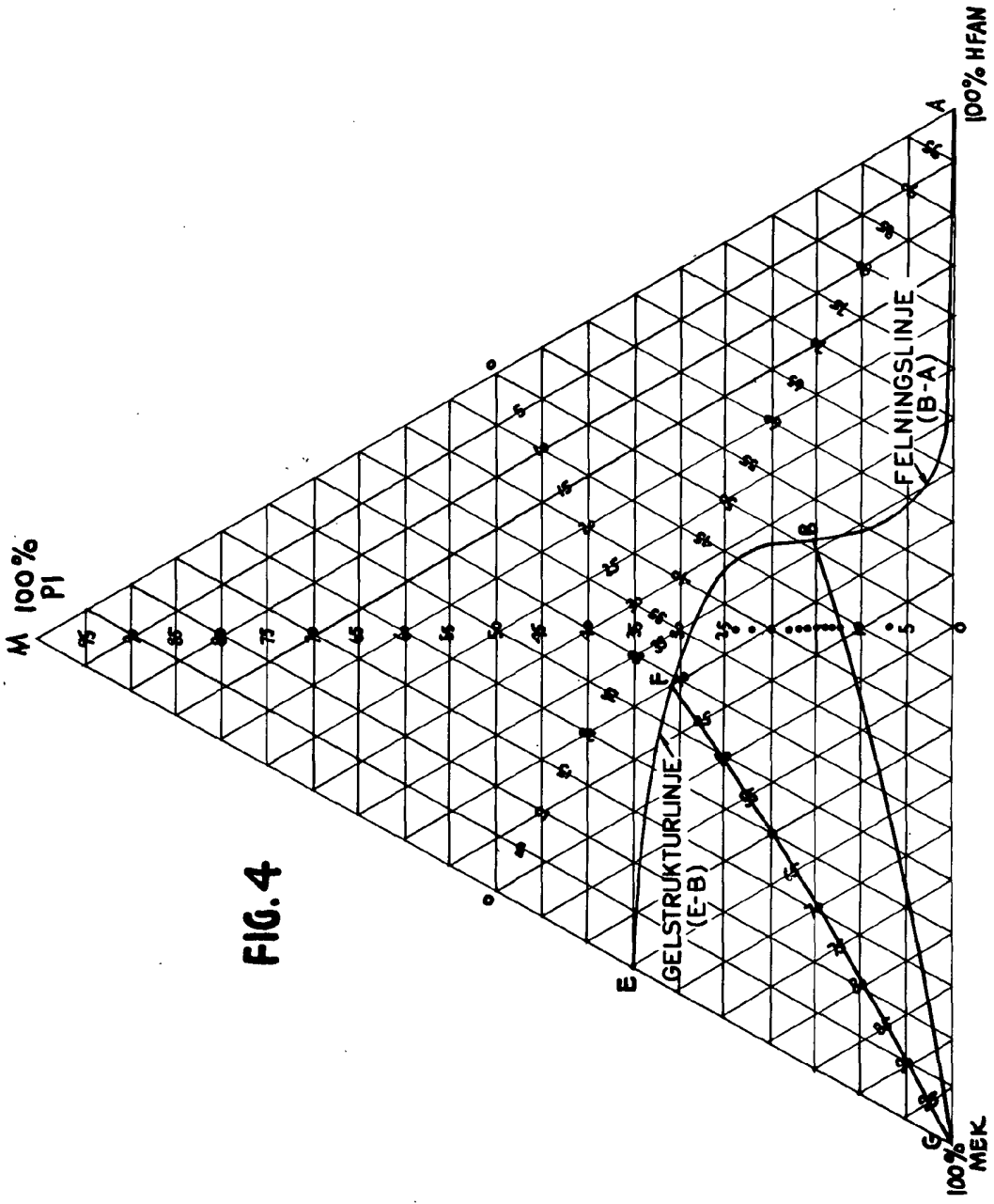


FIG. 4