

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 128699



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. B 29 d 7/24
C 08 g 17/08

(52) Kl. 39a³-7/24
39b⁵-17/08

(21) Patentsøknad nr. 168309

(22) Inngitt 25.5.1967

(23) Løpedag 25.5.1967

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

(44) Søknaden utført og
utlegningsskrift utgitt 2.1.1974

(30) Prioritet begjært fra: 26.5.1966 Storbritannia,
nr. 23578/66

-
- (71)(73) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
Imperial Chemical House,
Millbank, London, S.W.1, England.
- (72) Richard Harold Barclay Buteux,
Welwyn Garden City, Herts., England.
- (74) Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll.
- (54) Anvendelse av visse lineære polyestere
til fremstilling av ikke-fibrillerende
filmer og bånd.

For mange formål kreves termoplastfilmer og -bånd som kombinerer meget høy strekkfasthet i lengderetningen med tilstrekkelig høy styrke i tverretningen, slik at de kan anvendes uten å spaltes (fibrilleres). Slike filmer og bånd er blitt fremstilt av polyetylentereftalat, men de fremgangsmåter som anvendes for fremstilling av slike filmer, er kostbare da det amorfe polyetylentereftalat må trekkes i det minste i noen grad i tverretningen for at den resulterende film skal ha tilstrekkelig styrke i denne retningen. Stivere, sterkere filmer eller bånd enn de som er fremstilt av polyetylentereftalat, ville også tillate bruk av mindre tykkelser med resulterende materialbesparelse og plassbesparelse, noe som er viktig ved anvendelser som medfører flere sammenlagte lag, f.eks. bånd for magnetiske lydbåndopptagere, kondensatorer

Kfr. kl. 39b⁵-53/20

eller farvebånd for skrivemaskiner.

US-patent 3 214 503 beskriver en fremgangsmåte til fremstilling av ikke-fibrillerende polypropylenfilmer. Det hadde også her vært et problem å oppnå denne egenskap uten noen prosess-trinn hvor filmen ble strukket på tvers. I henhold til det nevnte patent var det mulig å oppnå dette hvis man anvendte tilsynelatende strekkehastigheter på minst 75 000 % pr. minutt. Disse tilsynelatende strekkehastigheter, som i det nevnte patent ble betegnet som enormt høye, var definert som

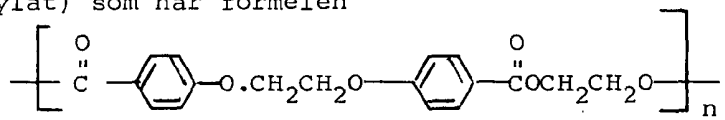
$$\frac{100 \times \text{midlere filmhastighet i strekkesonen}}{\text{strekkesonens lengde}} \times (\text{strekkeforhold} - 1)$$

I motsetning hertil defineres hastigheten i det foreliggende som følger:

$$100 \times \frac{\text{filmens utgangshastighet} - \text{filmens inngangshastighet}}{\text{distanse over hvilken strekking virkelig finner sted}}$$

Denne distanse hvor strekking virkelig skjer, er for polyestere vanligvis meget kort og meget kortere enn strekkesonens lengde, som er lengden av filmens vei mellom inngangs- og utgangs-anordningene.

Forsøk på å strekke polyetylentereftalatfilm uniaksialt på en lignende måte førte ikke frem. Det må derfor betegnes som overraskende, og det er gjenstanden for den foreliggende oppfinnelse, at filmer og bånd av poly(etylen-1,2-difenoksyetan-4,4'-dikarboksylat) som har formelen



kunne strekkes uniaksialt til ikke-fibrillerende produkter, selv om denne polyester er kjent - i og for seg - som materiale for fremstilling av film (se sveitsisk patent 269 181).

Oppfinnelsen går ut på å anvende poly(etylen-1,2-difenoksyetan-4,4'-dikarboksylat) med en relativ viskositet på 1,7-2,5 til fremstilling av ikke-fibrillerende filmer og bånd ved uniaksial kaldstreking, fortrinnsvis etter oppvarming for å bevirke krystallisering.

De produkter som erholdes ifølge oppfinnelsen, oppviser verdier for strekkfasthet på minst 1400 kp/cm², fortrinnsvis minst 3150 kp/cm² og bøyingsmoduler på minst 56 000 kp/cm², fortrinns-

vis minst $126\,000\text{ kp/cm}^2$, samtidig som de har en strekkfasthet i tverretningen på minst 210 kp/cm^2 , og fortrinnsvis med en krympning når de opphetes i 1 minutt ved 200°C på mindre enn 1 % i filmen eller båndets lengderetning.

Disse filmer eller bånd kan fremstilles ved en fremgangsmåte ved hvilken et poly(etylen-1,2-difenoksyetan-4,4'-dikarboksylat) - i form av en film eller et bånd av passende tykkelse, avhengig av det anvendte strekkeforhold - kaldstrekkes til minst to gange sin opprinnelige lengde ved en temperatur som gjør det mulig å unngå at det dannes mikrohulrom, men med forandring av brytningsindeksen, idet filmene eller båndene før de strekkes, fortrinnsvis holdes på en temperatur som er tilstrekkelig høy til å bringe polymeren til å krystallisere.

Utgangsmaterialet for fremstillingen av filmene erholdes fortrinnsvis ved ekstrudering gjennom et slisseformet munnstykke, skjønt et ringformet munnstykke også kan brukes.

Krystallisering av denne utgangsfilm avhenger av temperaturen og oppvarmingstiden. Ved normale hastigheter for kontinuerlig produksjon er temperaturer på 80 til 125°C tilstrekkelig for denne behandling, idet den tid som kreves for behandlingen, er kortere ved høyere temperaturer. I alminnelighet anvendes dog høyere temperaturer, opp til nær smeltepunktet for polymeren (omkring 245°C) da den strukne film har en tendens til å fibrillere hvis den etter strekkingen oppvarmes til temperaturer som er høyere enn de ved hvilke krystallisering fart sted før strekkingen, og jo høyere strekkforhold som anvendes, desto sterkere er fibrilleringstendensen. Egne temperaturer for behandlingen av filmen før den strekkes er således mellom 150°C og 220°C og fortrinnsvis mellom 200°C og 220°C .

Ekstruderte filmer eller bånd som ikke skal krystalliseres, bråkjøles til en temperatur lavere enn 80°C , fortrinnsvis lavere enn 60°C , etter ekstruderingen. Film som skal krystalliseres, kan også bringes til å stivne etter ekstruderingen ved disse temperaturer, men en høyere temperatur, fortrinnsvis i området 80 - 125°C , kan anvendes i dette tilfelle, noe som medfører krystallisering; i hvert tilfelle heves temperaturen igjen til 150 - 220°C , hvorved man oppnår en ikke-fibrillerende film.

For at filmene skal få særlig høye strekkfastheter og moduler, foretrekkes det at de trekkes minst 4 ganger. Det høyeste strekkeforhold som kan anvendes uten at brudd inntreffer, er avhengig

av polymerens molekylvekt, men strekkeforhold på 5:1 kan lett oppnås, og man får da en film med en strekkfasthet på 4200 kp/cm^2 og en modul på minst $154\,000 \text{ kp/cm}^2$. Polymerens molekylvekt måles ved å måle den relative viskositet av en 1% oppløsning i o-klorfenol. Det foretrekkes at den har en relativ viskositet på minst 1,9 og i særdeleshet minst 2,0. Relative viskositeter så lave som 1,7 er også helt tilfredsstillende. Imidlertid er relative viskositeter som er høyere enn 2,5 ikke ønsket, da de nødvendiggjør unødige høye ekstruderingsstemperaturer, noe som forårsaker en viss spaltning av polymeren, og også fordi fremstillingsomkostningene for polymeren økes. Det høyeste strekkeforhold som kan benyttes, avhenger av strekketemperaturen og strekkehastigheten, såvel som av molekylvekten og krystalltilstanden. Krystalliserte filmer eller bånd krever et forholdsvis lavt strekkeforhold for oppnåelse av den samme orienteringsgrad. Orienteringsgraden kan bedømmes ved hjelp av den inntrådte forandring av brytningsindeksen og forbedringen av filmens eller båndets strekkfasthet. Under sammenlignbare betingelser kan det ukrySTALLISerte materiale strekkes med et noe høyere strekkeforhold enn det krystalliserte materiale uten materialbrudd.

Jo høyere strekkehastigheten er, desto høyere er den temperatur som er nødvendig for å fremstille en film eller et bånd uten hulrom. Når strekkingen foretas ved unødige høye temperaturer, f.eks. ved 180°C , vil imidlertid polymeren flyte såvel som orienteres, dvs. strekkingen forårsaker bare til en viss grad en forandring av brytningsindeksen og forbedring av de mekaniske egenskaper. Generelt sett er det unødvendig at strekkingen finner sted ved temperaturer høyere enn 150°C , og temperaturer lavere enn 70°C er ikke tilfredsstillende ved vanlige industrielle strekkehastigheter. Krystalliserte materialer krever normalt en noe høyere strekketemperatur enn ukrySTALLISerte.

Filmene som anvendes i henhold til foreliggende oppfinnelse, er fortrinnsvis ikke slangeformet og er fortrinnsvis fremstilt ved fremgangsmåter som ikke gir slangeformede produkter, skjønt de kunne fremstilles ved å sprette opp filmslanger. Det har vist seg at krystalliserte filmer kan strekkes til høyere strekkfastheter og stivheter enn ikke-krystalliserte filmer. De filmer og bånd som anvendes i henhold til foreliggende oppfinnelse, strekkes fortrinnsvis mellom "hurtige" og "langsomme" ruller. Småle bånd kan fremstilles ved å splitte opp en relativt bred, orientert film, men slike småle bånd kan også fremstilles ved ekstrude-

ring av et smalt bånd eller ved ekstrudering av en relativt bred film som først splittes opp og deretter strekkes til flere smale, trukne bånd. Disse fremgangsmåtene er også meget vel egnet for fremstilling av gjennomsiktig film eller bånd, særlig når man foretar bråkjøling etter ekstrudering ved relativt høye ekstruderings-temperaturer, f.eks. fra 300 til 330°C, fortrinnsvis 310-315°C. Slike bråkjølte filmer kan altså anvendes for fremstilling av gjennomsiktig, krystallisert film eller bånd.

Den foretrukne fremgangsmåte for fremstilling av filmene eller båndene omfatter således ekstrudering av filmen og behandling av den størknede film ved en temperatur på fra 150°C til 220°C og strekking av filmen minst 2, fortrinnsvis minst 4 ganger.

Filmene eller båndene som fremstilles i henhold til oppfinnelsen oppviser god motstandsdyktighet mot nedbrytning av ultrafiolett lys, sammenlignet med poly(etylentereftalat). Det viste seg f.eks. at strekkfastheten ble bare nedsatt til 85 % av sin opprinnelige verdi etter at filmen var utsatt for bestråling i 1000 timer, mens strekkfastheten for poly(etylentereftalat)-film under de samme betingelser ble redusert til 50 % av sin opprinnelige verdi.

Filmene eller båndene som fås i henhold til foreliggende oppfinnelse oppviser også motstandsdyktighet mot lengre utsettelse for høyere temperaturer. Etter 8 dager ved 170°C hadde de bare tapt 30 % av sin opprinnelige strekkfasthet.

Forskjellige tilsetningsstoffer, f.eks. fyllstoffer, farvestoffer, lys-stabilisatorer eller antistatiske midler, kan innlemmes i filmene eller båndene i henhold til foreliggende oppfinnelse. Eksempler på egnede fyllstoffer er titandioksyd, silisiumdioksyd (inkludert diatoméjord), silikater, og aluminosilikater, f.eks. leirearter, slipemidler som f.eks. pulverisert glass eller karborundum, og stoffer for dekorative formål som f.eks. talkum, pulverisert glimmer eller pulverisert perlemor.

Konsentrasjonen av tilsetningsstoffene, og i tilfellet med faststoffer, partikkelstørrelsen, vil være avhengig av arten av tilsetningsstoffet og anvendelsesformålet for filmen eller båndet. Konsentrasjonen av et farvestoff bør være fra 0,01 til 5,0 vektprosent. Silisiumdioksyd eller et silikat, som frembringer en matt overflate som kan skrives på, bør tilsettes i en mengde fra 1 til 10 vektprosent (partikkelstørrelse fra 0,1 til 10 mikron). Med stoffer som f.eks. leire som tilsettes for å forbedre glideegenskapene (slipp-egenskapene) er den foretrukne konsentrasjon

fra 0,05 til 5,0 vektprosent og den foretrukne partikkelstørrelse fra 0,01 til 10 mikron. Med stoffer for dekorasjonsformål er den foretrukne konsentrasjon av det inerte eller nøytrale fyllstoff fra 1 til 15 vektprosent og den foretrukne partikkelstørrelse fra 1 til 20 mikron. I tilfellet med slipemidler, f.eks. glasspulver eller karborundum, kan konsentrasjoner fra 1 til 15 vektprosent og partikkelstørrelser fra 0,1 til 2,5 mm anvendes. Ved anvendelser hvor filmen eller båndet utsettes for hård mekanisk behandling, foretrekkes det å anvende fra 0,25 til 10 vektprosent av et fyllstoff som har en partikkelstørrelse i området fra 0,1 til 2,0 mikron og en meget snever partikkelstørrelsesfordeling, f.eks. titandioksyd med en partikkelstørrelse på omtrent 0,2 mikron.

Filmene eller båndene i henhold til foreliggende oppfinnelse kan også lamineres med andre materialer som selv kan være i form av filmer. F.eks. kan de lamineres med tre med papir, med metaller eller med andre termoplaster.

En særlig anvendbar laminattype er en i hvilken en film eller et bånd i henhold til foreliggende oppfinnelse som ikke inneholder noe tilsetningsstoff, lamineres med en film som kan være fremstilt fra den samme eller en annen polyester eller av en hvilken som helst annen termoplast, hvor den andre filmen inneholder et slikt tilsetningsstoff. Virkningen av tilsetningsstoffet kan således oppnås uten at dette medfører andre, muligens uønskede, virkninger, f.eks. kan man oppnå en matt overflate som er egnet for påskrivning uten i unøddig grad å nedsette gjennomsiktigheten, ved å laminere en ikke fylt film slik at den danner et sentralt lag mellom to fylte filmer i henhold til oppfinnelsen.

Et annet meget nyttig produkt er laminater med termoplaster som kan varmforsegles. Eksempler på slike er laminater med polyetylen, polyvinylacetat, delvis hydrolysert polyvinylacetat, vinylklorid/vinylacetat-kopolymerer, etylen/vinylacetat-kopolymerer, butadien/metylmetakrylat-kopolymerer, butadien/metylmetakrylat/styren-kopolymerer og metylmetakrylat/metakrylsyre-kopolymerer. En ytterligere gruppe termoplaster som når de lamineres med filmer eller bånd i henhold til oppfinnelsen, ikke bare medfører varmforsiglbarhet, men også medfører ugjennomtrengelighet for vanndamp og andre gasser, omfatter kopolymerer av vinylidenklorid med en eller flere av de følgende: akrylnitril, itakonsyre, akrylsyre eller vinylklorid.

Overflaten på filmene eller båndene i henhold til forelig-

gende oppfinnelse kan også modifiseres, f.eks. ved påføring av et meget tynt belegg av et varm-forseglbart antistatisk stabiliserende materiale, eller ved påføring av et slipp-forbedrende partikkelformet stoff, f.eks. silisiumdioksyd eller aluminosilika-ter, eller termoplaster som polyvinylklorid eller polymetylmetakrylat. Slippbelegg av polymetylmetakrylat med en partikkelstørrelse fra 0,1 til 2,0 mikron er særlig nyttige, da de øker filmen eller båndets glideevne uten å øke uklarheten merkbart. Overflaten kan også modifiseres ved pregning, ved sandblåsing eller ved mekanisk bearbeidning for å gjøre den ujevn. Meget tynne reflekterende metallbelegg, som f.eks. aluminiumbelegg, kan også dannes på overflaten. Tykkelsen av slike metallbelegg kan variere fra 2,5 - 25 millimikron.

Fremgangsmåtene som anvendes ved fremstilling av fylte, laminerte og overflate-modifiserte filmer eller bånd vil nu bli beskrevet nærmere.

Fyllstoffer og andre tilsetningsstoffer som ikke reagerer med polymeren eller de polymerdannende materialer, kan fortrinnsvis innlemmes i disse materialene, og den resulterende blandingen kan ekstruderes. Denne fremgangsmåte fører til en jevnere dispersjon av tilsetningsstoffet i filmen eller båndet, særlig når den anvendes på polymerisasjonstrinnet. Laminater som omfatter ett eller flere ytre lag, inneholdende et tilsetningsstoff, kan fremstilles ved ekstrudering gjennom et flerløpsmunnstykke hvor polymeren som inneholder tilsetningsstoffet, tilføres ett eller flere av løpene eller kanalene, og polymer uten tilsetningsstoff tilføres til de øvrige kanaler eller løp. Slike produkter og en fremgangsmåte for fremstilling av disse er beskrevet i GB-PS nr. 1 096 064.

Laminater kan dannes ved først å behandle filmene eller båndene med et klebemiddel, og deretter ved å påføre en allerede dannet film av den varmforsegelbare termoplast, etterfulgt av behandling mellom varme klemvalser. En slik fremgangsmåte kan hensiktsmessig anvendes for å laminere filmene eller båndene i henhold til oppfinnelsen med filmer fremstilt av polyetylen eller polypropylen eller med metall-folier.

En alternativ fremgangsmåte til laminering av filmer eller bånd i henhold til oppfinnelsen med termoplast og i særdeleshet med varmforseglbar termoplast er å påføre stoffet på filmen eller båndet i form av et smeltebelegg, en oppløsning eller en

vandig dispersjon. Det kan være ønskelig eller nødvendig å forbehandle overflaten av den orienterte filmen for å gjøre den mer mottagelig for belegget, f.eks. ved kjemisk oksydasjon, ved flamme- eller ved korona-utladningsbehandling. Eventuelt kan grunningsbelegg av f.eks. alkyltitanater eller polyalkyleniminer påføres.

En meget effektiv fremgangsmåte for fremstilling av en orientert film eller et orientert bånd med en overflate som er mer mottakelig for et varmforseglbart belegg, består i å påføre uorientert eller delvis orientert film eller bånd et belegg av en termoplast som er minst 50 ganger tynnere enn tykkelsen av den uorienterte filmen eller det uorienterte båndet, idet man som termoplast velger en som har et smeltepunkt som er lavere enn orienteringstemperaturen, og som har minst ett karbonatom med en polar substituent for hvert sjette karbonatom i polymerkjeden. En slik fremgangsmåte kan også anvendes ved påføring av antistatiske midler, ultrafiolette stabilisatorer, antioksydasjonsmidler eller slippbelegg på filmene eller båndene, eller for å forbedre deres mottagelighet for farvestoffer eller trykkfarver.

For å unngå forbehandling av uorientert film eller bånd før påføringen av det varmforseglbare belegg, kan påføringen finne sted på uorientert film eller bånd, og orienteringen av filmen eller båndet kan deretter finne sted. Dette resulterer i en utmerket sammenhengning mellom filmen eller båndet og det varmforseglbare belegget.

En ytterligere fremgangsmåte for behandling av produktene i henhold til foreliggende oppfinnelse for å gjøre dem lettere varmforseglbare er å utsette deres overflate for flammebehandling som kan finne sted ved å føre dem i orientert tilstand over en avkjølt valse mens den øvre overflate utsettes for flammebehandling eller intens varme i et tidsrom som er tilstrekkelig til å få denne overflate til å smelte, men ikke tilstrekkelig til å forårsake formforandring av filmen eller båndet. Etter denne behandlingen har filmen eller båndet et amorft lag på overflaten og kan derfor varmforsegles ved en temperatur fra 160°C til 230°C ved et trykk på 0,35 kg/cm² i 2 sekunder. Styrken av varmforseglingen er da på 28-80 g/cm.

Den økede modul og strekkfasthet for filmene eller båndene i henhold til oppfinnelsen muliggjør at de kan anvendes i tykkelser som er betraktelig mindre enn de som anvendes ved poly(etylentereftalat)-filmer eller -bånd. I de følgende eksempler

for anvendelse av filmene i henhold til foreliggende oppfinnelse kan filmene ha tykkelser fra 1 mikron til 0,25 cm (5 til 10 000 gauge).

De er særlig nyttige ved fremstilling av magnetbånd for opptagelse av lyd og for video-bånd med tykkelser så lave som ca. 6 mikron (25 gauge) eller endog bare ca. 1 mikron (5 gauge).

Filmene eller båndene i henhold til foreliggende oppfinnelse kan anvendes for elektriske formål, noe de er meget egnet for, da de har en høy dielektrisitetskonstant, f.eks. for fremstilling av kondensatorer, hvor det i alminnelighet anvendes film eller bånd av en tykkelse på mindre enn 25 mikron (100 gauge) og for fremstilling av meget små kondensatorer, som i stadig større utstrekning brukes i elektronikk-industrien, i tykkelser ned til ca. 1 mikron (5 gauge). Filmene eller båndene som anvendes for kondensatorer, kan inneholde fyllstoffer for å forbedre slippegenskapene og således lette viklingen, og et særlig egnet fyllstoff er titandioksyd med en partikkelstørrelse mindre enn 1 mikron. De kan anvendes for kabelomvikling, og filmer eller bånd i henhold til oppfinnelsen med tykkelser ned til 2,5 mikron (10 gauge) kan anvendes for dette formål. De kan anvendes for fremstilling av andre elektriske og elektroniske komponenter som f.eks. spoleformer eller ved fremstilling av drosselspoler, spoler og reléer hvor filmen eller båndet danner et lag mellom de forskjellige viklingene i den elektriske komponent. Et annet eksempel på denne form for anvendelse er som isolering mellom fasene i elektriske trefase-motorer. Tykkere filmer eller bånd, f.eks. fra ca. 0,1 - 0,5 mm (500 - 2000 gauge) kan anvendes som sporføringer ("slot liners") som skal brukes ved høyere temperaturer, på grunn av den høye motstand som filmene og båndene i henhold til oppfinnelsen har ved lengre bruk under høyere temperaturer, sammenlignet med poly(etylentereftalat). Laminater mellom filmene og båndene i henhold til foreliggende oppfinnelse og papir og syntetiske fibre f.eks. poly(etylentereftalat)-fibre kan brukes som sporføringer og sporlukkere ved anvendelser som krever enda høyere arbeidstemperaturer, f.eks. opp til 155°C, og laminater med glassfibre eller med glimmer kan anvendes for formål hvor temperaturer på opptil 180°C kan forekomme. De kan også anvendes ved fremstilling av trykte kretser som f.eks. kan brukes i det elektriske anlegget i motorkjøretøyer og for andre formål hvor det er ønskelig å ha fleksibel enhet for trykte kretser. En lignende anvendelse er ved fremstilling av båndformede kabler som

gjør det mulig å anbringe kablene bak f.eks. tapeter. De kan også anvendes ved fremstilling av isolasjonsbånd og andre bånd som kan belegges med et klebemiddel, eventuelt et trykkømfintlig klebemiddel, og ved fremstilling av bølgeformet eller preget film eller bånd. Denne sistnevnte anvendelse er nyttig for filmer eller bånd som er mindre enn 50 mikron (200 gauge) tykke, f.eks. ved omvikling av kabler, da bølgeformen eller uregelmessighetene på overflaten nedsetter muligheten for glidning mellom lagene i omviklingen, noe som kan finne sted når kablen bøyes, og ved omvikling av transformatorer som deretter dyppes i en lakk for å øke den mekaniske styrken, da lakken således kan trenge igjennom kapillære mellomrom som dannes mellom de på hverandre følgende lag av preget eller bølgeformet film eller bånd.

Filmene i henhold til foreliggende oppfinnelse kan anvendes til fóring av slanger for å gjøre slangen kjemisk motstandsdyktig. Slike slanger er motstandsdyktige mot alkaliske stoffer såvel som mot syrer og representerer således en forbedring sammenlignet med slanger som er fóret med poly(etylentereftalat) som ikke er særlig motstandsdyktige mot alkali. De kan brukes ved fremstilling av vevede materialer, f.eks. for salmakerarbeider eller for fremstilling av kurver, og når de er perforert, kan de anvendes som erstatning for lær. Den perforerte film kan også anvendes ved fremstilling av forbindingsmaterialer.

De kan anvendes for innpakkingsformål, i tykkelser på 1 - 50 mikron som avrivningsbånd og i større tykkelse f.eks. fra 0,2 - 2,5 mm som remmer. De er også særlig egnet for innpakning ved tvinning. De kan anvendes for fremstilling av klebebånd og merkelapper. De kan lamineres med trykt papir f.eks. for å gi vær- og vannbestandige kart. Metalliserte filmer eller bånd kan brukes for mange av de ovenfor nevnte formål og er særlig nyttige for fremstilling av merkelapper og klebebånd, dekorative laminater, f.eks. med tre, papir og andre plastmaterialer.

Filmer eller bånd i tykkelser på ca. 40 - 200 mikron (150 - 750 gauge) kan brukes som et basismateriale for andre fotografiske filmer og kinofilm. De kan også brukes som trykkgrunnlag, f.eks. ved silketrykk. For disse fotografiske anvendelser er den lave krympning av filmene i henhold til oppfinnelsen særlig nyttig. De kan brukes ved innbinding av bøker. De kan brukes som grunnlag for karbonpapir eller for farvebånd for skrivemaskiner, og på grunn av den høye strekkfasthet kan de for disse formål anvendes i mindre tykkelser enn det som tidligere var mulig med poly(etylentereftalat)-film, noe som muliggjør at en lengre film kan

vikles på en farvebåndspole av standard-diameter, eller til bruk i forbindelse med hurtigløpende skriveinnretninger som f.eks. de som er knyttet til en computer hvor høy strekkfasthet er viktig. De kan også anvendes som hull-bånd som brukes i en computer, eller de kan også anvendes som bånd i telegrafiske mottagerapparater. De kan også anvendes i form av en strimmel eller lapper for å forsterke hullene i papir som brukes i løsladssystem.

I form av relativt tykke ark, dvs. 0,2 - 2,5 mm (750 - 10 000 gauge) kan de anvendes som bygningspaneler og forsidepaneler f.eks. for møbler, husholdningsapparater og kjøretøyer, særlig når spesiell styrke kreves i en retning.

De følgende eksempler har til hensikt å klargjøre oppfinnelsen.

De relative viskositeter av to prøver av poly(etylen-1,2-difenoksyetan-4,4'-dikarboksyilat), foreliggende som en 1 % oppløsning i orto-klorfenol, ble målt og funnet å være 1,96 og 2,11. Disse prøvene omtales nedenfor som henholdsvis prøve A og prøve B.

Polymerprøvene A og B ble ekstrudert fra en 3,18 cm (1 1/4") Iddon ekstruder, temperaturen ved ekstruderens munnstykke var 313°C. Filmene ble bråkjølt på en vannavkjølt metallvalse umiddelbart etter at de var ekstrudert fra munnstykket. Filmene A og B ble fremstilt på denne måten.

EKSEMPLER 1 TIL 4

Film A (som hadde en tykkelse på 0,163 mm (640 gauge)) ble ført over varme valser og på denne måten opphetet til 90°C i 25 sekunder. Filmen ble deretter trukket med de relativt lave strekkhastigheter på fra 48 000 til 100 000 % pr. minutt og ved en temperatur på 80°C i strekkeforhold som angitt i den følgende tabell, og egenskapene av filmen ble målt. Resultatene er angitt i tabellen.

Eksempel nr.	Strekkeforhold	Tykkelse (mikron)	Elastisitetsmodul i lengderetningen (kp/cm ²)	Strekkefasthet i lengderetningen (kp/cm ²)	Krympning (%) etter 1 min. ved 200°C
1	2,4:1	74	$7,0 \times 10^4$	1680	< 0,5
2	3:1	64	$9,8 \times 10^4$	2100	< 0,5
3	4:1	61	$11,9 \times 10^4$	3150	< 0,5
4	5:1	← Filmen brutt →			

EKSEMPLER 5 TIL 9

Film B ble varmebehandlet og deretter trukket ved de samme betingelser som for film A i eksemplene 1 til 4. Strekkeforholdene som ble anvendt og egenskapene av den fremstilte film er angitt i den følgende tabell.

Eksempel nr.	Strekkeforhold	Tykkelse (mikron)	Elastisitetsmodul i lengderetningen (kp/cm ²)	Strekkefasthet i lengderetningen (kp/cm ²)	Krympning (%) etter 1 min. ved 200°C
5	2,4:1	74	$7,0 \times 10^4$	1680	< 0,5
6	3:1	64	$9,8 \times 10^4$	2100	< 0,5
7	4:1	61	$11,9 \times 10^4$	3150	< 0,5
8	5:1	46	$16,1 \times 10^4$	3850	< 0,5
9	5:1	46	$16,1 \times 10^4$	4655	< 0,5

Strekkefastheten i tverretningen for eksempel 9 (som hadde den høyeste strekkefasthet i lengderetningen) var 380 kp/cm^3 , sammenlignet med en strekkefasthet i tverretningen for den ikke-orienterte filmen B på 490 kp/cm^2 .

EKSEMPEL 10

Filmene ble fremstilt i eksemplene 1 til 9 og ble utsatt for forhøyede temperaturer i 5 minutter og deres reaksjon ble iaktatt.

Alle filmene fibrillerte, men de som var fremstilt i eksemplene 8 og 9 (trekningsforhold 5:1) fibrillerte ved 90°C og

de som var fremstilt i eksemplene 3 og 7 fibrillerte ved 100°C (strekkeforhold 4:1). Temperaturer høyere enn 180°C var nødvendig for å fibrillere filmene fra eksemplene 1, 2, 5 og 6.

EKSEMPLER 11 TIL 13

Film B ble opphetet ved 180°C i 30 sekunder og deretter strukket ved en temperatur på 150°C til strekkeforhold på 3.7:1, 4.1:1 og 4.7:1. Egenskapene av de fremstilte filmer er angitt i den følgende tabell:

Eksempel nr.	Strekkeforhold	Elastisitetsmodul i lengderetningen (kp/cm^2)	Strekkefasthet i lengderetningen (kp/cm^2)	Krympning (%) etter 1 min. ved 200°C
11	3,7:1	$10,5 \times 10^4$	2450	< 0,5
12	4,1:1	$10,5 \times 10^4$	2660	< 0,5
13	4,7:1	$14,0 \times 10^4$	3080	< 0,5

Ved opphetning til 120°C i 5 minutter viste ingen av filmene som var fremstilt i eksemplene 11 til 13, noen fibrilleringstendens.

EKSEMPEL 14

De ikke-strukne filmer som ble anvendt i eksemplene 11 til 13, ble varmebehandlet ved 180°C i 30 sekunder og deretter strukket ved en temperatur på 130°C til et strekkeforhold på 3,5:1. Den strukne filmen hadde en strekkefasthet i lengderetningen på $2800 \text{ kp}/\text{cm}^2$ og oppviste under opphetning i 1 minutt til en temperatur på 120°C ingen fibrilleringstendens.

EKSEMPLER 15 TIL 17

Den ikke-strukne film som ble brukt i eksemplene 11 til 14, ble varmebehandlet ved 120°C i 30 sekunder og strukket ved forskjellige temperaturer og strekkeforhold som angitt i følgende tabell.

Eksempel nr.	Strekke-temperatur °C	Strekke-forhold	Strekkefasthet i lengderetningen (kp/cm ²)
15	230	2,5:1	1750
16	220	3,5:1	2100
17	200	4,0:1	3150

Filmene som ble fremstilt i eksemplene 15 til 17, viste ingen fibrilleringstendens ved opphetning til 120°C i 5 minutter.

EKSEMPEL 18

EKSEMPEL SOM VISER STREKKING AV AMORF FILM

Poly(etylen-1,2-difenoksyetan-4,4'-dikarboksylat)-polymer med relativ viskositet på 1,87 (målt i en 1 vektprosent's oppløsning i o-klorfenol) ble smelteekstrudert ved 280°C gjennom en spaltformet dyse i en ekstruder med 5 cm diameter. Ved hjelp av en vannkjølt valse ble filmen bråkjølt til en overflatetemperatur på ca. 25°C. Filmen ble så oppvarmet til en temperatur på ca. 78°C og strukket i lengderetningen til et strekkeforhold på 4,5:1. Forsøket ble gjentatt under anvendelse av en polymer med relativ viskositet på 2,06. Filmenes egenskaper er gjengitt i nedenstående tabell.

Rel. viskositet	<u>Strekkestyrkeegenskaper i lengderetningen</u>		
	Strekkefasthet kp/cm ²	Bruddstyrke kp/cm ²	Forlengelse ved brudd (%)
1,87	3420	4130	17
2,06	3050	4430	19

Filmene viser ingen tendens til fibrillering ved oppvarming. Uttrykket "strekkefasthet" i det ovenstående er egentlig den såkalte "flytegrense" (yield strength).

P a t e n t k r a v

Anvendelse av poly(etylen-1,2-difenoksyetan-4,4'-dikarboksylat) med en relativ viskositet på 1,7 - 2,5 til fremstilling av ikke-fibrillerende filmer og bånd ved uniaksial kaldstrekking, fortrinnsvis etter oppvarming for å bevirke krystallisering.

56) Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 119655 (39a²-17/02)

Sveitsisk patent nr. 269 181 (41)

Tysk utl. skrift nr. 1110412, spalte 3, avsnitt 3 (39b-22/10)

U.S. patent nr. 3214503 (264-210)

"British Plastics", juni 1963, p. 313, venstre spalte, nest siste avsnitt