

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 752896 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 752896

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C08J 0/

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 16.10.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 16.10.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 26.04.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

25.10.1974 DE 2450788

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **BASF AG**, D-6700 Ludwigshafen, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **ZAHN ERWIN**, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

2 • **CORDES CLAUS**, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

3 • **SIMON GEORG NIKOLAUS**, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

4 • **WEISS HANS-PETER**, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

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

Polyamidifolioiden valmistusmenetelmä

Förfarande för framställning av polyamidfolier

BASF Aktiengesellschaft; Leverkusén, Länsi-Saksa

Polyamidifolioiden valmistusmenetelmä - Förfarande för framställning av polyamidfolier

Hyvien ominaisuuksiensa ansiosta käytetään polyamidifolioita monenlaisiin tarkoituksiin ja tällaisten folioiden merkitys tulee yhä suuremmaksi. Näiden folioiden valmistus tapahtuu esimerkiksi puhallusfoliomenetelmällä tai huomattavasti suuremmassa määrässä tasofoliomenetelmällä. Valmistettaessa tasofolioita eli litteitä folioita sulatetaan polymeeriset lähtöaineet pursottimessa ja syötetään leveärakoisen suuttimen läpi sulana kalvona jäähdytetylle vastaanottovalssille, jolle kalvo jähmettyy. Näin muodostetty folio ohjataan useiden valssien kautta ja lopuksi se kelataan tai johdetaan jatkokäsittelyyn kuten yhdysfolioiden valmistukseen.

Teknisesti tuotetuista polyamideista on polyheksametyleenidiamiiniadipaatilla, josta seuraavassa käytetään nimitystä polyamidi 6,6, erittäin kiinnostavat ominaisuudet, kuten korkea sulamispiste, suuri jäykkyys ja erinomainen läpinäkyvyys. Toiselta puolen esiintyy vaikeuksia juuri tasofolioiden valmistuksessa polyamidi 6,6:sta. Valsseille ja erityisesti jäähdytetylle vastaanottovalssille sekä itse foliolle muodostuu folion valmistuksessa kerrostuma, joka on peräisin polyamidi 6,6:n helposti haihtuvista komponenteista. Tällainen kerrostuma vaikeuttaa käyntiajan kasvaessa lämmön

siirtymistä valssin ja folion välillä ja vaikuttaa näin haitallisesti folion pinnan laatuun ja folion tasaiseen jäähtymiseen ja jähmettymiseen. Lisähaittoja aiheutuu siitä, että kerroksen muodostuminen ei ole tasaista ja että kerros tarttuu osittain valssiin ja osittain folioon. Tästä on seurauksena huomattavia häiriöitä ja tuloksena on epätasainen, täplikäs tai juovainen folio.

Tällaisia haittoja on jo aikaisemmin pyritty välttämään. Niinpä voidaan esimerkiksi jäähdytetty vastaanottovalssi vaihtaa tietyn käyntiajan jälkeen uuteen valssiin tai valsseille muodostuva kerros voidaan käytön aikana jatkuvasti irroittaa käsin ja rajoittaa siten haittavaikutukset siedettävään laajuuteen. Kummatkin toimenpiteet ovat täysin epätydyttäviä. Sentähden suositellaan brittiläisessä patenttijulkaisussa 1,224,702 ja saksalaisessa kuulutusjulkaisussa 2,149,824 toimenpiteitä, joilla aikaansaadaan jatkuva ja tasainen vastaanottovalssin puhdistus. Nämä menetelmät ovat kuitenkin hyvin kalliita ja ne rajoittavat folion laadun kannalta tärkeätä jäähdytetty vastaanottovalssin tasaisen lämpötilan säilyttämistä.

Nyt on yllättäen havaittu, että ilman tällaisia kalliita toimenpiteitä voidaan valmistaa häiriöttömästi polyamidi 6,6:sta moitteettomia ja tasalaatuisia tasofolioita. Tämän keksinnön mukaiselle polyamidifolioiden valmistusmenetelmälle on tunnusomaista, että folioiden valmistukseen käytetään polyamidi 6,6, johon lisätään 0,01-2 paino-% ja sopivimmin 0,1-0,5 paino-% alifaattisen alkoholin, jossa on 4-10 hiiliatomia, esterä.

Menetelmää toteutettaessa lisätään tämän keksinnön mukaiset lisäaineet folion valmistuksen lähtömateriaaleihin ennen folioiden valmistusta. Tämä voidaan suorittaa siten, että lisäykset tehdään jo polymeerin valmistusvaiheessa tai tämän jälkeen kytketyssä käsittelyvaiheessa syöttämällä lisäykset sulatteeseen. On kuitenkin myös mahdollista sekoittaa lisäaineet polymeerin kanssa ilman että polymeeri sulatetaan tätä tarkoitusta varten. Lisäykset voidaan syöttää erillisesti folion valmistuksen lähtöaineisiin nähden esimerkiksi folion valmistukseen käytettyyn pursottiimeen ja sekoittaa vasta siinä rakeiseen materiaaliin tai sulatteeseen.

Toteutettaessa keksinnön mukaista menetelmää soveltuvat lähtöaineiksi polyamidit, jotka perustuvat heksametyleenidiamiiniin ja adipiinihappoon, sitäpaitsi voidaan käyttää myös muita polyamideja muodostavia monomeereja kuten esimerkiksi diamiineja, dikarbonihappoja, laktaameja ja aminokarbonihappoja määrinä 30 %:iin saakka valmistettavista polyamideista. Keksinnön mukaiseen menetelmään soveltuvat erittäin hyvin sellaiset polyamidit, jotka sisältävät valmistusvaiheesta lähtien pienen määrän reagoimattomia monomee-

reja ja pienen molekyylipainon omaavia reaktiotuotteita. Keksinnön mukaiseen menetelmään soveltuvien polyamidien suhteellinen viskositeetti on 2,4-4,0, suosituimpien suhteellisen viskositeetin ollessa 2,5-3,5. Tällöin määrätään suhteellinen viskositeetti läpivirtausaikojen suhteena kapillaariviskosimetrissa lämpötilassa 25^oC, kun määräykset tehdään 1-prosenttisella polyamidin liuoksella 96-prosenttisessa rikkihapossa ja puhtaalla 96-prosenttisella rikkihapolla.

Käytetyt lähtöaineet saattavat lisäksi sisältää tavanomaisia lisäaineita kuten molekyylipainon säätäjää, stabilointiaineita valoa, lämpöä ja hapettumista vastaan samoinkuin pigmenttejä ja väriaineita, ja sitäpaitsi voidaan käyttää tavanomaisia folionvalmistuksen apuaineita kuten kasautumisen estoaineita ym.

Suoritettaessa keksinnön mukaista menetelmää voidaan tasofolion valmistuksessa käyttää tavanomaisia laitteita ja saadut foliot voidaan tavanomaiseen tapaan venyttää monoaksiaalisesti tai biaksiaalisesti, laminoida, pinnoittaa tai jatkokäsitellä jollakin muulla sopivalla tavalla.

Keksinnön mukaisiksi lähtöaineiksi soveltuvat mono- tai monifunktionaalisten orgaanisten karboni- tai sulfonihappojen esterit mono- tai monifunktionaalisten alifaattisten tai alisyklisten alkoholien kanssa, erityisesti selllaisten alkoholien, jotka sisältävät 4-10 C-atomia. Tällöin voidaan käyttää paitsi yksityisiä estereitä myös erilaisten tällaisten estereiden seoksia. Erityisen edullisia ovat esterit, jotka perustuvat monoalkoholeihin, joissa on 8 C-atomia, erityisesti 2-etyylioktanoli-1. Eräässä erittäin edullisessa suoritusmuodossa käytetään 2-etyylioktanoli-1:n esteriä p-oksibentsoehapon ja/tai adipiinihapon kanssa.

Keksinnön mukaisella menetelmällä vältetään tehokkaasti ja yksinkertaisella tavalla haitallisen valssikerrostuman muodostuminen valmistettaessa polyamidi 6,6 - tasofolioita. Täten jäävät tarpeettomiksi kalliit puhdistustoimenpiteet ja mutkikkaat sekä osittain haitalliset mekaaniset laitteistot, joilla valsseja jatkuvasti puhdistetaan. Sitäpaitsi jäävät pois käytön keskeytykset, joita aiheuttaa valssien puhdistus tai valssien vaihto. Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettujen polyamidi 6,6 - folioiden läpinäkyvyys on yllättävän hyvä eikä niissä esiinny läikkiä eikä juovia ja niille on tunnusomaista erittäin hyvä tasalaatuisuus foliovahvuuden ollessa vakio, niiden optiset ja mekaaniset ominaisuudet ovat erinomaiset ja myös pinnan laatu on hyvä. Eräänä keksinnön mukaisen menetelmän lisäetuna on se, että folion valmistukseen käytetty sulatuspursotin saattaa työskennellä tasaisesti ja sysäyksettömästi ja näin voidaan päästä entistä suurempaan tuotantotehoon.

Esimerkkejä

Kokeita suoritettaessa käytettiin Barmag-tehtaan valmistamaa pursotinta, jonka läpimitta oli 90 mm ja pituus 25 D. Pursotin oli varustettu kolmivaihesyöttöruuvilla, jossa oli jaotus 8 D : 4 D : 13 D. Kierteen syvyysuhde oli 13 mm : 37 mm. Leveänä syöttösuuttimenä käytettiin tavanomaista Johnson-tehtaan suutinta, jonka leveys oli 800 mm ja raon suuruus 0,5 mm. Pursotinsylinterin yksityisten kuumennusvyöhykkeiden lämpötilat olivat syöttövyöhykkeestä lähtien 270°C, 280°C, 285°C, 270°C, 270°C, 270°C. Adapteri ja suutin pidettiin lämpötilassa 270°C.

Vastaanottavan jäähdytysvalssin läpimitta oli 450 mm ja se pidettiin lämpötilassa 92°C.

Tuotettu folio poistettiin nopeudella 38 m/min. Folion vahvuus oli 25 μ m ja leveys 700 mm.

a) Pursottimeen panostettiin polyamidi 6,6, jonka suhteellinen viskositeetti oli 3,43. Pursottimessa havaittiin paineenvaihteluita. Sitäpaitsi muodostui valsseille ja foliolle käyntiajan pidetessä vahva kerrostuma. Pitkällä käyntiajalla folion vahvuus ja läpinäkyvyys tulivat epätasaisiksi.

b) Pursotin panostettiin kuten kohdassa a), mutta rakeet sisälsivät 0,5 paino-% 2-etyleeniheksanoli-1:n ja adipiinihapon diesteriä. Pursottimessa ei esiintynyt paineenvaihteluita, kerrostumaa ei syntynyt valsseille eikä foliolle pitkälläkään käyntiajalla. Folion läpinäkyvyys ja vahvuus olivat tasaisia.

c) Pursotin panostettiin kuten kohdassa a), mutta rakeet sisälsivät 0,5 paino-% 2-etyleeniheksanoli-1:n ja p-oksibentsoehapon esterä. Pursottimessa esiintyi paineenvaihteluita, pitkälläkään käyntiajalla ei valsseihin eikä folioon muodostunut kerrostumia. Folion läpinäkyvyys ja vahvuus olivat tasaisia.

Kohtien a), b) ja c) mukaisille folioille määrättiin folionvalmistuslaitteen tietyn käyttöajan jälkeen hajaantumisarvo ASTM D 1003:n mukaan. Saatiin seuraavat hajaantumisarvot:

Folionvalmistus- laitteen käynti- aika	Foliosta mitattu hajaantumisarvo ASTM D 1003:n mukaan		
	a)	b)	c)
15 min.	8,1	6,5	6,1
120 "	20,9	6,4	7,5

Patenttivaatimukset:

1. Polyheksametyleenidiamiiniadipaattiin (polyamidi 6,6) perustuvat foliot, t u n n e t t u siitä, että ne on valmistettu polyamidi 6,6:sta, joka sisältää 0,01-2 paino-%, mieluiten 0,1-0,5 paino-%, adipiinihapon tai p-oksibentsoehapon oktanoliesteriä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen folio, t u n n e t t u siitä että esteri on 2-etyyliheksanoli-1:n esteri.

3. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisten polyheksametyleenidiamiiniadipaattiin perustavien folioiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että foliot valmistetaan polyamidi 6,6:sta, joka sisältää 0,01-2 paino-%, mieluiten 0,1-0,5 paino-%, adipiinihapon tai p-oksibentsoehapon oktanoliesteriä.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu esteri lisätään polyamidi 6,6:een ennenkuin siitä valmistetaan folioita.

Patentkrav:

1. Folier på basis av polyhexametylendiaminadipat (polyamid 6,6), k ä n n e t e c k n a d e därav, att de består av en polyamid 6,6, som innehåller 0,01-2 vikt% och företrädesvis 0,1-0,5 vikt% ester av en alifatisk alkohol med 4-10 kolatomer.

2. Folie enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att estern är en ester av oktanol.

3. Folie enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att estern är en ester av 2-etyl-hexanol-1.

4. Folie enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att estern är en ester av adipinsyra.

5. Folie enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att estern är en ester av p-oxibensoesyra.

6. Förfarande för framställning av folier på basis av polyhexametylendiaminadipat, k ä n n e t e c k n a t därav, att man bearbetar polyamid 6,6 som innehåller 0,01 till 2 vikt% och företrädesvis 0,1 till 0,5 vikt% ester av en alifatisk alkohol med 4-10 kolatomer, till folier.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att estern tillsätts polyamiden 6,6 innan den bearbetas till folier.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien 1.343.741, 1.351.847

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA 2.665.712, 2.671.040, 2.680.251, 2.820.820

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Chloroform 76 (1912) 1248

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

124118 *[Signature]*

Allekirjoitus