



**DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET**

(51) Int.Cl.³ B 29 D 7/24

(30) Prioritet →

(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

(54) Fremgangsmåde til forøgelse af slagstyrken og dimensionsstabiliteten af folier af polymere med højt nitrilindhold ved strækning og varmekiksning.

THE

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til forøgelse af slagstyrken og dimensionsstabiliteten af folier af polymere med højt nitrilindhold ved strækning og varmekiksning, hvilke polymere er fremstillet ved i et vandigt medium at copolymerisere

5 100 vægtdele af

(A) fra 60 til 90 vægt% af mindst en nitril med formelen $\text{CH}_2=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CN}$, hvori R er hydrogen, en alkylgruppe med 1 - 4 carbonatomer eller et halogenatom, og

10 (B) fra 40 til 10 vægt%, regnet i forhold til den samlede vægt af (A) og (B), af mindst én forbindelse valgt blandt:

(1) en ester med formelen $\text{CH}_2=\underset{\text{R}^1}{\text{C}}-\text{COOR}^2$, hvori R^1 er hydrogen, en alkylgruppe med 1 - 4 carbonatomer eller et halogenatom, og

15 R^2 er en alkylgruppe med 1 - 6 carbonatomer,

(2) en α -olefin med formelen $\text{CH}_2=\underset{\text{R}}{\overset{\text{R}'}{\text{C}}}$, hvori R' og R'' er alkylgrupper med 1 - 7 carbonatomer,

(3) en vinylether valgt blandt methylvinylether, ethylvinylether, propylvinylethrene og butylvinylethrene,

20

(4) vinylacetat, og

(5) styren

i nærværelse af 0 - 40 vægtdele af:

(C) en gummiagtig polymer af en konjugeret dienmonomer valgt blandt butadien og isopropen og en comonomer valgt blandt styren

25

ren og en nitrilmonomer med formelen $\text{CH}_2=\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CN}$, hvori R har den ovennævnte betydning, hvilken gummipolymer indeholder fra 50 til 100 vægt% polymeriseret, konjugeret dien og fra 0 til 50 vægt% polymeriseret comonomer.

- 5 Polymere af denne art kendes eksempelvis fra USA patentskrift nr. 3.426.102.

Varmedfiksering udføres sædvanligvis i forbindelse med fibre og folier med høj belastningsevne. I tilfælde af støbte folier er det imidlertid vanskeligere at opvarme og køle genstanden
10 uden forvridning eller kastning. På de orienterede fibres område har det længe været almindelig praksis at strække fibre-
ne lineært ved en passende temperatur og derefter lade dem krympe i ringe grad. Dette skal fjerne spændinger og gøre fi-
berne sejere. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås
15 imidlertid den samme virkning ved hjælp af varmedfiksering af den formgivne folie, samtidig med at folien holdes i en strakt tilstand, så at dens dimensioner forbliver uændrede.

Varmedbehandling er også almindelig benyttet i forbindelse med støbte genstande eller andre fremstillede formstykker. Varmed-
20 fikseringen ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse udføres imidlertid ved en meget højere temperatur end sædvanlige varmedbehandlingstemperaturer og er mere effektiv til fjernelse af spændinger. Varmedbehandling indebærer ikke mekanisk indspænding eller begrænsning af den formgivne gen-
25 stand til bevarelse af dens oprindelige dimensioner. Det er derfor væsentligt, at varmedbehandlingstemperaturen ligger under polymerens glasovergangstemperatur, hvorimod orienteringen og varmedfikseringen ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse skal udføres over glasovergangstemperatu-
30 ren.

- Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at folien i opløsningsmiddelfri tilstand og indeholdende mindre end 0,5 vægt% vand orienteres ved strækning i mere end én retning i et lineært strækningsforhold fra 1,5:5:1 i
- 5 hver strækningsretning inden for temperaturintervallet 85°C - 150°C og derpå efter eventuel forudgående køling til under 85°C varmfikseres inden for orienteringstemperaturintervallet i et tidsrum fra 5 til 150 sekunder, medens folien holdes i sin strakte tilstand.
- 10 Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen udføres varmfikseringen, der foretages efter orientering, hensigtsmæssigt ved orienteringstemperaturen. Det korte yderligere tidsrum til opvarmning af folien, medens den befinder sig i en indspændt stilling, reducerer ikke blot yderligere spændinger i den
- 15 orienterede folie, men resulterer uventet i forøget slagstyrke i forhold til slagstyrken af den orienterede, ikke-varmfikserede folie. Når den orienterede folie med tvang indspændes i den udvidede tilstand ved orienteringstemperaturen i så lidt som 20 sekunder, kan stræk-slagstyrken forøges så meget som 35% sammenlignet med en lignende orienteret, men ikke
- 20 varmfikseret folie. Denne forøgelse af slagstyrken ved varmfiksering er overraskende, eftersom det normalt måtte forventes, at varmfiksering ville resultere i et tab af orientering med ledsagende tab af slagstyrke.
- 25 Varmfiksering af den orienterede folie ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen forbedrer endvidere foliens dimensionsstabilitet i forhold til dimensionsstabiliteten af den orienterede, ikke-varmfikserede folie, og dimensionsstabilitet uden for fiberområdet er vanskelig at opretholde under bevarelse af
- 30 en tilfredsstillende fremstillet folie. Disse iagttagelser af forbedring af slagstyrke og dimensionsstabilitet ligger til grund for den foreliggende opfindelse.

Nitrilpolymerene, som opfindelsen vedrører, indbefatter de harpiksagtige polymere og interpolymere, der fremstilles ved polymerisering af en stor mængde af et monoumættet nitril, såsom acrylonitril, og en mindre mængde af en anden monovinylmonomerkomponent, som er copolymeriserbar med nævnte nitril i et vandigt medium, og nævnte copolymerisation udføres valgfrit i nærværelse af en forinden fremstillet diengummi, som er en homopolymer eller en copolymer af en konjugeret dienmonomer.

- 10 Polymerisaterne, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er sådanne, som fremstilles ved polymerisation af 100 vægtdele af (A) 60 - 90 vægt% af mindst ét nitril med formlen $\text{CH}=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CN}$, hvori R har den ovennævnte betydning, og (B) 40 -
- 15 10 vægt%, regnet i forhold til den samlede vægt af (A) og (B), af mindst ét medlem valgt fra gruppen omfattende (1) en ester med formlen $\text{CH}_2=\underset{\text{R}^1}{\text{C}}-\text{COOR}^2$, hvori R^1 og R^2 har de respektive ovennævnte betydninger, (2) en α -olefin med formlen $\text{CH}_2=\underset{\text{R}''}{\overset{\text{R}'}{\text{C}}}$,
- 20 hvori R' og R'' har de respektive ovennævnte betydninger, (3) en vinylether valgt blandt methylvinylether, ethylvinylether, propylvinylethrene og butylvinylethrene, (4) vinylacetat og (5) styren, i nærværelse af 0 - 40 vægtdele af (C) en gummiagtig polymer af en konjugeret dienmonomer valgt blandt butadien og
- 25 isopren og eventuelt en monomer valgt blandt styren og en nitrilmonomer med formlen $\text{CH}_2=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CN}$, hvori R har den ovennævnte betydning, hvilken gummiagtige polymer indeholder fra 50 til 100 vægt% polymeriseret, konjugeret dien og fra 0 til 50 vægt% comonomer.
- 30

De olefinisk umættede nitriler, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er de α, β -olefinisk umættede mononitriler med formlen $\text{CH}_2=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CN}$, hvori R er hydrogen, en alkylgruppe med

1 - 4 carbonatomer eller et halogenatom. Sådanne forbindelser indbefatter acrylonitril, α -chloracrylonitril, α -fluoracrylonitril, methacrylonitril og ethacrylonitril. De mest foretrukne olefinisk umættede nitriler til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er acrylonitril og methacrylonitril og blandinger deraf.

Den anden monovinylmonomerkomponent, som er copolymeriserbar med de olefinisk umættede nitriler, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er en eller flere af estrene af olefinisk umættede carboxylsyrer, vinylacetat, vinylethere, α -olefiner og styren.

Estrene af de olefinisk umættede carboxylsyrer har formelen $\text{CH}_2=\underset{\text{R}^1}{\text{C}}-\text{COOR}^2$, hvori R^1 er hydrogen, en alkylgruppe med 1 - 4 carbonatomer eller et halogenatom, og R^2 er en alkylgruppe med 1 - 6 carbonatomer. Forbindelser af denne type indbefatter methylacrylat, ethylacrylat, propylacrylaterne, butylacrylaterne, amylacrylaterne og hexylacrylaterne, methylmethacrylat, ethylmethacrylat, propylmethacrylaterne, butylmethacrylaterne, amylmethacrylaterne og hexylmethacrylaterne, methyl- α -chloracrylat og ethyl- α -chloracrylat. Mest foretrukket ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er methylacrylat, ethylacrylat, methylmethacrylat og ethylmethacrylat.

α -olefinerne, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er sådanne med mindst 4 og op til 10 carbonatomer, og som har formlen $\text{CH}_2=\underset{\text{R}''}{\overset{\text{R}'}{\text{C}}}$, hvori R' og R'' er alkylgrupper med

1 - 7 carbonatomer, og specielt foretrukne er α -olefiner, såsom isobutylen, 2-methyl-buten-1, 2-methyl-penten-1, 2-methyl-hexen-1, 2-methyl-hepten-1, 2-methyl-octen-1, 2-ethyl-buten-1 og 2-propyl-penten-1. Mest foretrukket er isobutylen.

Vinylethrene indbefatter methylvinylether, ethylvinylether, propylvinylethrene og butylvinylethrene.

- 5 De konjugerede dienmonomere, der er anvendelige ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, indbefatter butadien-1,3, isopren og en comonomer valgt blandt styren og en nitrilmonomer med formlen $\text{CH}_2=\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CN}$, hvori R har den ovennævnte betydning.

Mest foretrukne til opfindelsens formål er butadiener og isopren som følge af deres lette tilgængelighed og deres fortrinlige polymerisationsegenskaber.

- 10 Polymerisater af særlig egnethed ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen og detaljer ved fremgangsmåden til deres fremstilling er beskrevet i U.S.A. patentskrifterne nr. 3.426.102, 3.586.737 og 3.763.278.

- 15 Polymerene kan fremstilles ved hjælp af enhver kendt polymerisationsteknik indbefattet bulkpolymerisation, opløsningspolymerisation og emulsions- eller suspensionspolymerisationsteknik, enten batchvis eller ved kontinuerlig eller intermitterende tilsætning af monomerene og de andre komponenter. Polymerisationen udføres fortrinsvis ved hjælp af vandig emulsions- eller suspensionsteknik i nærværelse af en emulgator, en molekylvægtmodifikator og en fri radikaldannende polymerisationsinitiator ved en temperatur fra ca. 0°C til ca. 100°C og i det væsentlige i fravær af molekylært oxygen. Det foretrak-
- 20 kes også, at monomerene copolymeriseres i nærværelse af en emulsion eller suspension af den forinden dannede gummi. Det ved den vandige emulsionspolymerisation dannede produkt fore-
- 25 ligger sædvanligvis i form af en latex, og copolymerene kan genvindes fra latexen, f.eks. ved koagulation med elektrolytter eller opløsningsmidler eller ved frysning.

- 30 Polymerisaterne, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan indeholde blandingshjælpstoffer og additiver, pigmenter, farvestoffer, stabilisatorer, fyldstoffer etc., hvilket er velkendt inden for teknikken, så længe balancen mellem slagstyrke, bøjningsstyrke, trækstyrke, forarbejdelighed,

varmedeformationstemperatur og lignende ikke påvirkes i en sådan grad, at folien ikke længere er egnet til dens påtænkte formål.

5 Ved forarbejdningen af polymerene koaguleres latexen af polymerene med en elektrolyt, såsom vandig aluminiumsulfat, hvorefter den vaskes med vand og tørres til et fugtighedsindhold på mindre end 0,5 vægt%. Den opløsningsmiddelfri, tørrede polymer underkastes derpå termoformning ved hjælp af forskellige kendte termoformningsteknikker, såsom ved hjælp af ekstrusion, kalandrering, maskinel bearbejdning, formaling, støbning, 10 trækning og blæsning. Denne proces må skelnes fra den kendte tekniks processer, som er beskrevet i U.S.A. patentskrift nr. 3.437.717, hvor en folie fremstilles ud fra støbning af en polymer-opløsningsmiddelblanding.

15 Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen orienteres den ovennævnte termoformede folie ved strækning ved en valgt temperatur, sædvanligvis i gasformig atmosfære, såsom luft eller nitrogen, i mere end én retning, samtidig eller i rækkefølge, til dannelsen af en orienteret folie under fastholdelse af folien under spænding til begrænsning af dimensionsændringer. Under strækningen anvendes temperaturer fra 85°C til 150°C og fortrinsvis i intervallet fra ca. 100°C til ca. 140°C. Temperaturen afhænger imidlertid i nogen grad af polymerens sammensætning. For eksempel udføres orientering af en acrylonitril-styrencopolymer 20 fortrinsvis ved en temperatur fra ca. 125°C til 140°C, hvorefter orientering af en acrylonitril-acrylatestercopolymer fortrinsvis udføres ved en temperatur i intervallet fra ca. 100°C til ca. 125°C. Strækningsforholdet er fra 1,5:1 til 5:1.

30 Den orienterede, formgivne polymerfolie varmfikseres derpå ved fastholdelse af folien i den strakte tilstand, så at den ikke kan trække sig sammen, hverken på tværs eller i længderetningen, og ved opvarmning af den til en temperatur fra 85°C til 150°C i et tidsrum fra 5 til 150 sekunder. Det tidsrum, hvori

folien holdes i den strakte tilstand, vil i nogen grad afhænge af den benyttede varmefikseringstemperatur. Ved de højere varmefikseringstemperaturer kræves kortere tidsrum. Ligesom på orienteringstrinet afhænger varmefikseringstemperaturen
5 også i nogen grad af sammensætningen af polymeren, der behandles, idet generelt noget højere temperaturer benyttes til copolymere af acrylonitril-styrentypen end til copolymere af acrylonitril-acrylatestertypen. Fortrinsvis udføres varmefiksering inden for temperaturintervallet fra ca. 100°C til
10 140°C . Varmefikseringstemperaturer over ca. 150°C har derimod en uheldig virkning på polymerenes fysiske egenskaber.

Den orienterede varmefikserede polymerfolie køles derpå til under polymerens glasovergangstemperatur og til i det mindste under ca. 45°C , fortrinsvis til stuetemperatur, før folien frigøres fra formen. Det er imidlertid også muligt at udføre varmefikseringen efter, at den orienterede folie er blevet kølet, ved fastspænding af den kølede folie i en ramme eller
15 form samt opvarmning i en ovn med luftcirkulation eller ved hjælp af andre metoder til opvarmning til den ønskede temperatur. Ved en sådan procedure kan varmefikseringstemperaturen afvige fra den specifikke benyttede orienteringstemperatur, men skal ligge inden for orienteringstemperaturintervallet. Denne procedure er sædvanligvis mindre hensigtsmæssig end den
20 metode, ved hvilken varmefikseringen udføres umiddelbart efter orientering og før køling.
25

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnåede polymerfolier har fortrinlig opløsningsmiddelbestandighed, og deres slagstyrke og lave permeabilitet over for gasser og dampe gør dem meget anvendelige i emballageindustrien, og de er særlig nyttige til fremstilling af flasker, folier og andre beholdertyper
30 for væsker og faste stoffer.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen beskrives yderligere i de efterfølgende eksempler under henvisning til tegningen. I disse eksempler er mængderne af bestanddele udtrykt i vægtdele,

med mindre andet er anført.

På tegningen viser

fig. 1 korrelationen mellem stræk-slagstyrke og varmfikse-
ringstiden for polymerene fremstillet ifølge eksemplerne 1
5 og 2,

fig. 2 korrelationen mellem stræk-slagstyrke og varmfikse-
ringstemperaturen for polymeren fremstillet ifølge eksempel 1,

fig. 3 krympningsgraden, som forekommer i de orienterede,
varmfikserede og ikke-varmfikserede polymere i temperatur-
10 intervallet fra 65°C til 121°C, og

fig. 4 korrelationen mellem orienteringsfrigjort spænding og
varmfikseringstiden for polymeren fremstillet ifølge eksempel
1.

EKSEMPEL 1.

15 A. En gummilatex blev under kontinuerlig omrøring ved 45°C og
i det væsentlige i fravær af oxygen fremstillet ved polymerise-
ring af en blanding af følgende bestanddele:

	<u>Dele</u>
Acrylonitril	40
20 Butadien-1,3	60
"GAFAC RE-610" ¹⁾	2,4
Azo-bis-isobutyronitril	0,3
t-dodecylmercaptan	0,5
Vand	200

25 ¹⁾ En blanding af $R-O-(CH_2CH_2O)_nPO_3M_2$ og $[R-O-(CH_2CH_2O)_n]_2PO_2M$, hvori n er et tal fra 1 til 40, R er en
alkyl- eller alkarylgruppe og fortrinsvis en nonylphenylgruppe,
og M er hydrogen, ammonium eller et alkalimetall (The General
Aniline and Film Corporation).

Før reaktionen blev igangsat, blev blandingens pH indstillet til ca. 8 med KOH. Polymerisationen blev udført i 22 1/2 timer til opnåelse af en omdannelse på 92% og et samlet indhold af faste stoffer på 33,1%.

- 5 B. En gasspærrende polymer med høj slagstyrke blev fremstillet ved polymerisation af en blanding af følgende bestanddele:

	<u>Dele</u>
Acrylonitril	75
Methylacrylat	25
"Latex A" (se ovenfor)	31,9
10 Kaliumpersulfat	0,06
"GAFAC RE-610" (emulgator)	3,0
n-dodecylmercaptan	1,0
Ethylendiamintetraeddikesyre ("Versene acid")	0,05
Vand	200

- 15 pH-værdien blev indstillet til ca. 7 med KOH. Polymerisationen blev udført i det væsentlige i fravær af oxygen ved 60°C i 20 timer til opnåelse af en 97% omdannelse til en latex indeholdende 33% faste stoffer. Polymeren blev isoleret fra latexen ved hjælp af koagulation med fortyndet, vandig aluminiumsulfat
- 20 $[(Al_2SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ indeholdende 27 g aluminiumsulfat pr. 100 g vand i et forhold på 2 g alun pr. 100 g faste latexstoffer og derpå vasket med vand. Det filtrerede, men våde polymersmuld blev tørret ved 46°C på en bakketørrer under anvendelse af kemisk affugtet luft, som blev recirkuleret med en temmelig høj
- 25 strømningshastighed. Det blev tørret i 16 timer under disse betingelser, og ved afslutningen af dette tidsrum viste polymeren sig at indeholde 0,1 vægt% fugtighed.

- Den opnåede tørrede polymer blev ekstruderet i form af et ark eller en plade med en tykkelse på 0,762 mm under anvendelse af
- 30 en plastificerende snekkeekstruder med 6,55 cm indre diameter.

Ved anvendelse af en adaptor blev der fastgjort en 61 cm bred spaltematrice med en 0,1 cm bred spalte. Ekstrudat blev tilført til en 0,075 cm spalte mellem to øvre valser i et trevalseværk, som er en fratagningsenhed svarende til en glitte-

5 maskine. Folien blev viklet rundt om midtervalsen og derefter ført gennem trykspalten derimellem og den tredje valse eller bundvalsen. Folien blev trukket gennem et kølearrangement bestående af mange mellemvalser og derpå opvundet på en valse.

10 Nærmere betegnet havde den benyttede snekke en todelt udformning, var hul og luftkølet under forsøget.

Ekstruderhuset var elektrisk opvarmet under anvendelse af fire varmezoner, der blev automatisk styret ved hjælp af den temperatur, som blev målt ved hjælp af jern-konstantan-termoelementer.

15 De under forløbet fra den kolde tilførselsende til smelteudløbet fra de fire styrede zoner benyttede temperaturer var henholdsvis 182°C, 204°C, 182°C og 199°C.

Adaptortemperaturen blev reguleret ved hjælp af en metode svarende til opvarmningsmetoden for ekstruderhuset. Desuden blev

20 matricen opvarmet og styret i tre zoner over sin bredde. Adaptortemperaturen var 193°C, og matricezonerne var hver 199°C.

Under forløbet blev snekken drevet med 75 omdrejninger pr. minut, hvilket resulterede i et udløb på 102 kg/time ved et tryk på 404 kp/cm², som blev målt ved ekstruderudløbet. Under disse

25 betingelser viste polymersmeltetemperaturen sig at være 227°C, når temperaturen blev målt med et som nål udformet termoelement. Denne højere temperatur blev tilvejebragt ved hjælp af forskydningskræfter i polymerstrømmen.

De polerende valser i trevalseværket var hule og opvarmet ved

30 hjælp af varm olie, som blev cirkuleret gennem dem. Tempera-

turen af den øverste, midterste og nederste valse var henholdsvis 13°C, 82°C og 82°C. En transparent folie af høj kvalitet med ensartet tykkelse blev fremstillet.

5 Folien blev derpå orienteret biaksialt ved strækning samtidig i længderetningen og den tværgående retning i et apparat med dobbelt pantografhoved, og som var hydraulisk drevet. Orienteringsapparatet havde indstillelige stopanordninger, så at omfanget af strækningen var forudbestemt og kunne reproducere nøjagtigt. De til orientering benyttede prøver var
10 11,2 cm x 11,2 cm kvadrater med et 10 cm x 10 cm kvadratisk arbejdsareal, og de var forudopvarmede til ligevægtstemperatur før en strækning. Prøverne blev orienteret i et 3:1 lineært strækforhold med en strækningshastighed på 13.000% pr. minut. Efter strækning blev prøverne varmfikseret ved orienteringstemperaturen ved efterladelse af prøverne i opspændingsorganerne i forskellige tidsrum indtil 10 minutter. Ved afslutningen af det foreskrevne tidsrum blev prøverne gradvis kølet ved kontakt med en vakuumudtrækningsplade, der var holdt ved
15 stuetemperatur, og køling fandt sted i løbet af 5 sekunder efter strækning.
20

Egenskaberne i form af stræk-slagstyrke, procent lineær krympning, orienteringsfrigjort spænding, der er et mål for bibeholdt spænding og forudsiger krympeopførsel, samt oxygen- og vanddamptransmissioner blev derpå bestemt for de orienterede og varmfikserede polymerprøver. Stræk-slagstyrken blev målt
25 ved hjælp af ASTM-prøvemethode D 882-61T, lineær krympning ved hjælp af ASTM-prøvemethode D 1204-66, orienteringsfrigjort spænding blev målt ved hjælp af ASTM-prøvemethode D 1504-61, oxygentransmissionen ved hjælp af ASTM-prøvemethode D 1434 og
30 vanddamptransmissionen ved hjælp af ASTM-prøvemethode E 96. Resultater opnået herved er vist i den efterfølgende tabel 1.

EKSEMPEL 2.

En copolymer af acrylonitril og methylacrylat blev fremstillet ved hjælp af emulsionspolymerisationsteknik under halv-kontinuert tilsætning af følgende komponenter:

5		Samlet mængde <u>pphm²⁾</u>	Begyndelses- mængde <u>pphm</u>	Kontinuert tilførsel <u>pphm</u>
	Demineraliseret vand	200	190	10
	Acrylonitril	75	7,5	67,5
10	Methylacrylat	25	2,5	22,5
	"GAFAC RE-610"	1,5	0,15	1,35
	"Mercaptate Q-43" ¹⁾	1,5	0,15	1,35
	"Hampene K ₄ 100" ³⁾	0,05	0,05	-
	Kaliumpersulfat	0,06	0,006	0,054

15 ¹⁾ Pentaerythritol-tetrakis- β -mercaptopropionat.

²⁾ Vægtdele pr.hundrede vægtdele monomer.

³⁾ Kaliumsalt af ethylendiamintetraeddikesyre (Hampshire Chemical).

20 Til at begynde med blev 10% af den samlede mængde af hver komponent sat til reaktoren, og de resterende 90% blev kontinuerligt tilsat i løbet af 6 - 8 timer. Reaktionstemperaturen blev holdt på 68°C.

25 Polymeren blev derefter isoleret fra latexen, vasket, tørret, termoformet til folie, orienteret og varmfikseret samt afprøvet på samme måde som i eksempel 1. Resultater opnået herved er vist i den efterfølgende tabel 2.

EKSEMPEL 3.

A. En elastomer blev under kontinuerlig omrøring ved 60°C og i det væsentlige i fravær af oxygen fremstillet ved polymerisering af en blanding af følgende bestanddele:

	<u>Dele</u>
	Butadien 75,0
5	Styren 25,0
	Sæbspåner (fra Procter & Gamble) 2,25
	t-dodecylmercaptan 0,7
	Natriumsalte af polymeriserede alkyl= naphthalensulfonsyrer ("Daxad ® -11") 0,1
	Kaliumpersulfat 0,2
10	Vand 200

Polymerisationen blev udført i 15 timer til en omdannelse på ca. 97,7% og et samlet indhold af faste stoffer på ca. 33,3%.

B. En slagmodstandsdygtig, gasspærrende podecopolymer blev fremstillet ved polymerisering af en blanding af følgende bestanddele:

	<u>Dele</u>
Acrylonitril	9,4/67,5
Styren	0,6/22,5
Elastomer-faststofindhold (opnået fra (A))	42,8
20 Alkylphenoxy-poly(ethylenoxy)ethylester af phosphorsyre ("GAFAC RE-610", emulgator)	1,25
"Mercaptate Q-43" (kædeoverføringsmiddel)	1,9
Citronsyre	0,2
Azo-bis-isobutyronitril (initiator)	0,05/0,05
Vand	260

25 Ved fremstillingen af harpiksen blev emulgatoren ("GAFAC RE-610") og citronsyren opløst i vand og fyldt på reaktoren. Til dette tilsattes elastomeren, azo-bis-isobutyronitril, 9,4 dele

- acrylonitril og 0,6 dele styren under omrøring. Reaktoren blev skyllet med nitrogen, og temperaturen blev hævet til 65°C. 15 minutter efter, at denne temperatur var nået, blev tilsætningen af en opløsning af 67,5 dele acrylonitril, 22,5 dele styren og 1,9 dele kædeoverføringsmiddel påbegyndt og fortsat over et tidsrum på 4 1/2 time. Reaktionen blev fortsat i yderligere 15 minutter, efter at pumpning af monomertilførslen var ophørt, og reaktoren blev kølet og strippet i 2 timer under vakuum.
- 10 Polymeren blev isoleret fra latexen ved hjælp af koagulation med fortyndet, vandig aluminiumsulfat, og polymeren blev derpå vasket og tørret som i eksempel 1. Den tørrede polymer blev derpå termoformet til folie, orienteret samt varmfikseret som beskrevet i eksempel 1.
- 15 Virkningen af varmfikseringstemperaturen og varigheden af varmfikseringsbehandlingen på stræk-slagstyrken og orienteringsudløst spænding for polymerfolierne fremstillet i eksemplerne 1 - 3 er vist grafisk i fig. 1 - 4 og ved hjælp af de tilsvarende numeriske data opført i tabellerne 1 - 3.
- 20 Fig. 1 og de tilsvarende data i tabel 1 viser korrelationer mellem stræk-slagstyrke og varmfikseringstiden for polymerene ifølge eksemplerne 1 og 2, hvor polymerene blev orienteret og varmfikseret ved to temperaturniveauer, 107°C og 121°C. Disse kurver viser det uventede maksimum i stræk-slagstyrke opnået for varmfikseringstiderne på mindre end ca. 2,5 minutter.
- 30 Korrelationen vist i fig. 2 og ved hjælp af de tilsvarende data i tabel 2 for polymer fremstillet ifølge eksempel 1 viser, hvad der normalt ville blive forventet ved anvendelse af længere varende varmfikseringsbehandling, d.v.s. at orientering og derfor stræk-slagstyrken formindskes med stigende temperaturer og en 10 minutters varmfikseringstid.

Virkningen af varmfiksering på den procentiske lineære krympning samt orienteringsfrigjort spænding, som er tegn på polymerens tendens til at krympe, er vist ved hjælp af de data, som er anført i fig. 3 og 4 og i tabellerne 1 og 3.

5 Disse egenskaber blev målt for polymere fremstillet ifølge eksempel 1. Data i fig. 3 og i tabel 3 sammenligner krympningsgraden, som forekommer i de orienterede, varmfikserede og ikke-varmfikserede polymere i temperaturintervallet fra 65°C til 121°C. Disse data viser en afgjort forbedring i

10 dimensionsstabiliteten for den varmfikserede polymer i forhold til den ikke-varmfikserede polymer.

Formindskelsen af orienteringsfrigjort spænding med varmfikseringstiden for polymere, der er varmfikseret ved 121°C, er vist i fig. 1 og i tabel 1. Kurven viser en hurtig spændingsformindskelse i de første 60 sekunder af varmfikseringstiden og derefter et gradvist fald til et konstant spændingsniveau.

15

Virkningen af tid og temperatur ved varmfikseringen på strækslagstyrken og dimensionsstabiliteten af polymere fremstillet ifølge eksempel 3 var i det væsentlige den samme som for polymerene ifølge eksemplerne 1 og 2.

20

TABEL 1.

Virkning af tid og temperatur ved varmfiksering på acrylonitril-methylacrylatpolymeres egenskaber.

Orienterings-temperatur, °C	Polymer ifølge eksempel 1				Orienteringsfrigjort spænding, kp/cm
	Varmefiksering		Stræk-slagstyrke, cm kp/cm ²		
	Tid (sek.)	Temp. (°C)			
107	Ikke-varmfikseret			1378	
107	20	107		1710	12,44
107	40	107		1785	
107	60	107		1796	10,69
107	90	107		1719	15,61
107	120	107		1410	9,07
107	600	107		1297	7,24
121	Ikke-varmfikseret			1198	14,27
121	20	121		1800	6,89
121	60	121		979	5,55
121	120	121		823	5,62
121	600	121		641	4,22

(fortsættes)

TABEL 1.

<u>Polymer ifølge eksempel 2.</u>				
<u>Orienterings- temperatur, °C</u>	<u>Varmefiksering</u>		<u>Stræk-slagstyrke, cm kp/cm²</u>	
	<u>Tid (sek.)</u>	<u>Temp. (°C)</u>		
	<u>Ikke-varmefikseret</u>			
107			195	
107	30	107	842	
107	60	107	1011	
107	90	107	664	
107	120	107	379	
107	300	107	364	

TABEL 2.

Virkning af varmekseringstemperatur på stræk-slagstyrke af acrylonitril-methylacrylat-polymer.

Orienterings- temperatur, °C	Varmefiksering		Stræk-slagstyrke, cm kp/cm ²	Orienterings- frigjort spænding, kp/cm ²	Oxygen- transmission cm ³ /100 cm ² / atm./24 timer	Vanddamp- transmission, g/100 cm ² / 24 timer
	Tid (sek.)	Temp. (°C)				
87	600	87	1987	12,94	1415	24,45
98	600	98	2194	10,55	1212	24,26
107	600	107	1297	7,24		
112	600	112	1307	5,27		
115	600	115	1402	5,41		27,55
121	600	121	641	4,22		
132	600	132	630	4,71		
121	600	141	261	3,16		

TABEL 3.

Virkning af varmfiksering på dimensionsstabiliteten af acrylonitril-methylacrylatpolymer.

<u>Polymer ifølge eksempel 1.</u>			
5	Orienteringstemperatur, °C	121	121
	Varmefikseringstemperatur, °C	Ingen	121 i 15 min.
	<u>Temperatur ved krympningsforsøg, °C</u>	<u>% lineær krympning</u>	<u>% lineær krympning</u>
10	65	0,180	0,115
		0,121	
	74		0,350
15	79	2,00	0,88
		2,25	
	82		2,30
15	85	11,59	6,92
		13,04	7,45
		12,20	
	88	17,14	10,92
		16,55	10,99
20		15,76	12,02
	99	19,9	13,45
		21,70	
	121	43,8	33,2
		41,01	39,06

P a t e n t k r a v .

Fremgangsmåde til forøgelse af slagstyrken og dimensionsstabiliteten af folier af polymere med højt nitrilindhold ved strækning og varmfiksering, hvilke polymere er fremstillet ved i et vandigt medium at copolymerisere 100 vægtdele af

- 5 (A) fra 60 til 90 vægt% af mindst én nitril med formlen $\text{CH}_2=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CN}$, hvori R er hydrogen, en alkylgruppe med 1 - 4 carbonatomer eller et halogenatom, og
- 10 (B) fra 40 til 10 vægt%, regnet i forhold til den samlede vægt af (A) og (B), af mindst én forbindelse valgt blandt
- (1) en ester med formlen $\text{CH}_2=\underset{\text{R}^1}{\text{C}}-\text{COOR}^2$, hvori R^1 er hydrogen, en alkylgruppe med 1 - 4 carbonatomer eller et halogenatom, og R^2 er en alkylgruppe med 1 - 6 carbonatomer,
- 15 (2) en α -olefin med formlen $\text{CH}_2=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{smallmatrix}$, hvori R' og R'' er alkylgrupper med 1 - 7 carbonatomer,
- (3) en vinylether valgt blandt methylvinylether, ethylvinylether, propylvinylethrene og butylvinylethrene,
- 20 (4) vinylacetat og
- (5) styren
- i nærværelse af 0 - 40 vægtdele af

- (C) en gummiagtig polymer af en konjugeret dienmonomer valgt blandt butadien og isopren og en comonomer valgt blandt styren og en nitrilmonomer med formlen $\text{CH}_2=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CN}$, hvori R har den ovennævnte betydning, hvilken gummipolymer indeholder fra
- 5 50 til 100 vægt% polymeriseret, konjugeret dien og fra 0 til 50 vægt% polymeriseret comonomer, k e n d e t e g n e t ved, at folien i opløsningsmiddelfri tilstand og indeholdende mindre end 0,5 vægt% vand orienteres ved strækning i mere end én retning i et lineært strækningsforhold fra 1,5:1 til
- 10 5:1 i hver strækningsretning inden for temperaturintervallet fra 85°C til 150°C og derpå efter eventuel forudgående køling til under 85°C varmfikseres inden for orienteringstemperaturintervallet i et tidsrum fra 5 til 150 sekunder, medens folien holdes i sin strakte tilstand.

Fremdragne publikationer:

US patent nr. 3426102.

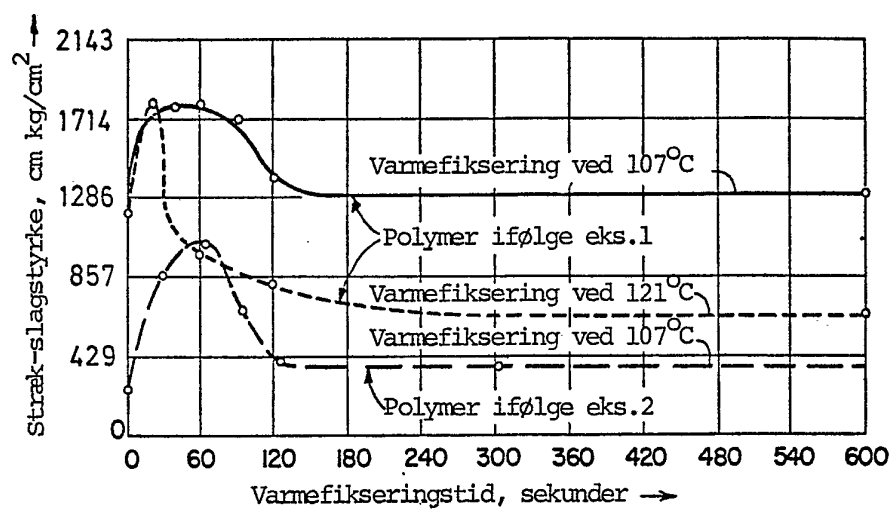


FIG. 1

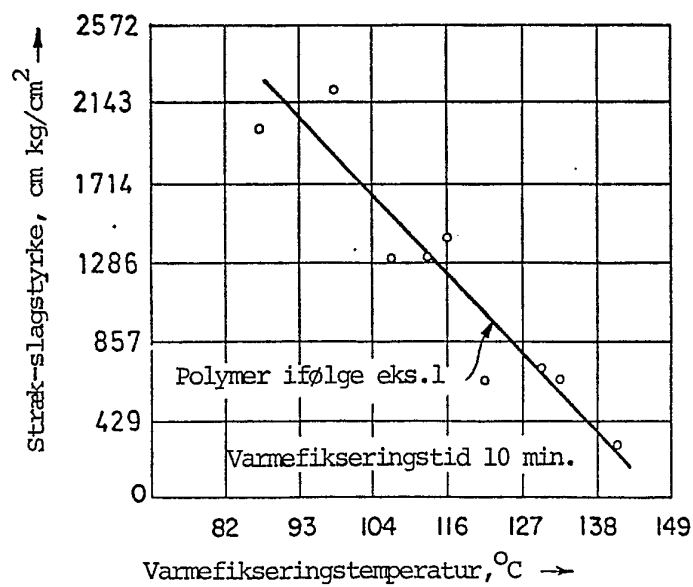


FIG. 2

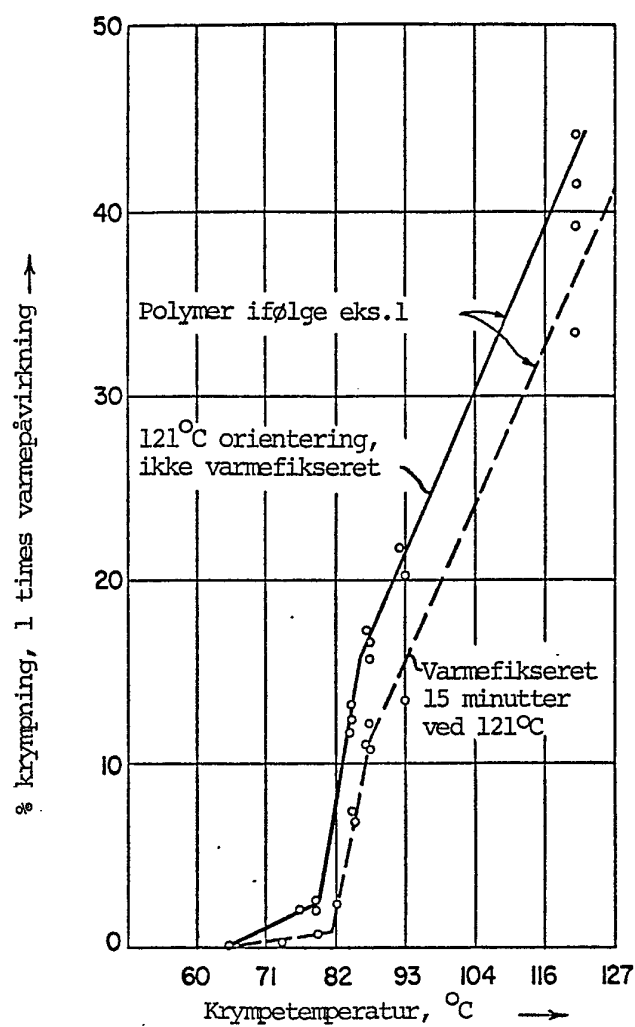


FIG. 3

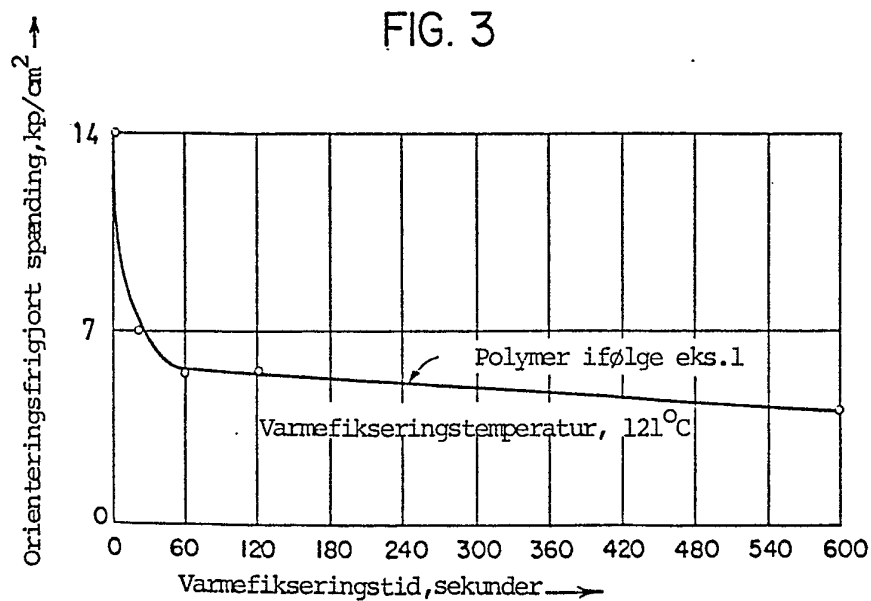


FIG. 4