



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **224 538 A1**4(51) **B 29 C 41/24**
C 08 J 5/18
B 29 D 7/00**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 29 D / 261 131 6

(22) 22.03.84

(44) 10.07.85

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Bühler, Konrad, Dr. Dipl.-Chem.; Lindner, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Wurbs, Adolf, Dr. Dipl.-Chem.; Koinzer, Jürgen-Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Langbein, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Gießfilmen**

(57) Es sollen Gießfilme auf Basis von Ethylen-Kopolymeren entwickelt werden, die ausgezeichnete dielektrische Eigenschaften und eine gute Festigkeit besitzen. Diese Anforderungen werden durch Kopolymerisation von Norbornen und Ethylen in zyklischen Kohlenwasserstoffen oder zyklische Kohlenwasserstoffe enthaltenden Lösungsmittelgemischen und direkte Verarbeitung der resultierenden Polymerlösung zum Gießfilm gelöst. Gießfilme aus Norbornen-Ethylen-Kopolymeren können als temperaturbeständige Elektroisolationsfolie, als Assiettenfolie und als Verpackungsmaterial eingesetzt werden.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, den

LP 83 159

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Gießfilmen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Gießfilmen, die ausgezeichnete dielektrische Eigenschaften und eine gute Festigkeit besitzen und als temperaturbeständige Elektroisulationsfolien eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Polymerlösungen durch Filmguß zu Gießfilmen zu verarbeiten, die als Elektroisulationsfolien und wärmebeständiges Verpackungsmaterial geeignet sind. Für Polystyrenfolien liegt die obere Einsatztemperatur bei 360 K. Bekannt ist weiterhin, Gießfilme aus Polyphenylenoxid auf dem Elektroisulationsgebiet bis 380 K (JP-PS 7125628) und Polycarbonat und Polyethylenterephthalat bis 400 K (H. Hofmeier, Angew. Chem. 74 (1962), 645; Ullmann, Enzyklopädie 4. Aufl. Bd. 11 S.683) einzusetzen. Für Ein-

satztemperaturen bis 420 K sind Gießfilme auf Basis von Polyvinylfluorid (US-PS 679 761, US-PS 1 154 939, US-PS 1 153 885) oder aromatischen Polysulfonäthern (DE-OS 2141913, JP-PS 7113839) geeignet. Eine Wärmebeständigkeit bis 450 K besitzen Gießfilme auf Basis von Polyhydantoinen (Kunststoff-Berater (1972) 12, 643-644), Polyamidimiden und Polyesterimiden (D. Loncrini, J. Polymer Sci. A1, 4 (1966) , 1531).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind Gießfilme, die als temperaturbeständige Elektroisulationsfolien geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Gießfilmen auf Basis von Ethylen-Kopolymeren hoher Temperaturbeständigkeit zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Gießfilmen aus temperaturbeständigen Ethylen-Kopolymeren gelöst, wobei erfindungsgemäß die aus der Kopolymerisation von Norbornen mit Ethylen in zyklischen Kohlenwasserstoffen oder zyklische Kohlenwasserstoffe enthaltenden Lösungsmittelgemischen resultierenden Polymerlösungen direkt zum Gießfilm weiterverarbeitet werden.

Als Lösungsmittel bei der Kopolymerisation werden vorteilhafterweise zyκλοaliphatische Lösungsmittel wie Zyklopentan, Zyklohexan, Methylzyκλοhexan oder Norbornen oder aromatische Lösungsmittel wie Benzen, Toluol oder Xylen eingesetzt, oder es werden Lösungsmittelgemische angewandt, die aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen und zyκλοaliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen.

Die Kopolymerisation wird durch metallorganische ^X initiiert. Zur Einstellung der erforderlichen Viskosität der Filmgießlösung wird die Polymerisation vorteilhafterweise bei Um-

X Mischkatalysatoren

sätzen bevorzugt im Bereich von 7 bis 15 % durch Zusatz von Alkoholen abgestoppt.

Der Filmguß der Polymerlösungen kann nach den üblichen Verfahren erfolgen. Für eine leichte Ablösung des Gießfilms vom Substrat ist eine Plastbeschichtung des Substrats, z.B. mit Zellulose-triazetat, günstig.

Für Gießfilme mit sehr geringer Lösungsmittelretention nach der Trocknung sind Zyκλοaliphaten bzw. Zyκλοaliphaten enthaltende Lösungsmittelgemische besonders vorteilhaft.

Die durch hochaktive Mischkatalysatoren initiierte Kopolymerisation wird unter Bedingungen durchgeführt, daß Kopolymerere mit Glasktemperaturen vorzugsweise im Bereich von 410 bis 430 K und Grenzviskositäten in Trichlorbenzen bei 408 K, vorzugsweise im Bereich von 0,50 bis 0,90 (dl/g), gebildet werden. Diese Parameter sind Voraussetzung für gute Filmqualitäten nach dem Filmguß.

Die Gießfilme können als Elektroisulationsfolien, als Assiettenfolien oder als sterilisierbares Verpackungsmaterial eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einen 1,5 l-Polymerisationsreaktor mit Rührer, Dosiervorrichtung und Inertgasspülung werden 150 ml einer 80 % Norbornen enthaltenden Norbornen-Heptan-Lösung und 850 ml Zyκλοhexan eingebracht, das Gemisch mit Ethylen bei 290 K gesättigt und durch Zugabe eines hochaktiven metallorganischen Mischkatalysators die Polymerisation eingeleitet. Nach einer Aufnahme von 20 l Ethylen wird die Polymerisation durch Zugabe von 1 ml Butanol abgebrochen. Die Polymerlösung wird auf einer Zellulose-triazetat-beschichteten Gasplatte zu einem Gießfilm vergossen. Nach Ablösung und Trocknung besitzt der Gießfilm folgende Eigenschaften:

Dicke: 0,02 mm
Zugfestigkeit: 47 N/mm²
DK (50 Hz): 2,32
DK (10⁶ Hz): 2,27
tan δ (100 Hz): 9,0 · 10⁻⁴
Glastemperatur: 411 K
Grenzviskosität in Trichlorbenzen bei 408 K: 0,65 dl/g

Beispiel 2

Bei der Polymerisation nach Beispiel 1 wird anstelle 850 ml Zylohexan 900 ml Benzen als zyklisches Lösungsmittel eingesetzt. Der resultierende Gießfilm (0,04 mm) besitzt folgende Eigenschaften:

Zugfestigkeit: 45 N/mm²
DK (50 Hz): 2,34
DK (10⁶ Hz): 2,29
tan δ (100 Hz): 8,5 · 10⁻⁴
Glastemperatur: 413 K
Grenzviskosität in Trichlorbenzen bei 408 K: 0,72 dl/g

Beispiel 3

Bei der Polymerisation nach Beispiel 1 wird anstelle 850 ml Zylohexan eine 80 %ige Lösung von Norbornen in Zylohexan eingesetzt. Der resultierende Gießfilm besitzt folgende

Eigenschaften:
DK (50 Hz): 2,33
DK (10⁶ Hz): 2,28
tan δ (100 Hz): 9,2 · 10⁻⁴
Glastemperatur: 427 K
Grenzviskosität in Trichlorbenzen bei 408 K: 0,85 dl/g
Dicke: 0,05 mm

Beispiel 4

In einen 4 m^3 - Polymerisationsreaktor mit Rührer, Dosier-
vorrichtung und Inertgasspülung werden $0,4 \text{ m}^3$ einer 75 %
Norborenen-Benzin-Lösung und $2,2 \text{ m}^3$ eines Gemisches aus 50 %
Zyklohexan und 50 % Benzin eingebracht, das Gemisch mit
Ethylen bei 280 K gesättigt und die Polymerisation durch
Eindosierung eines hochaktiven metallorganischen Mischka-
talyators eingeleitet. Nach einer Aufnahme von 60 m^3 Ethy-
len wird die Polymerisation durch Zugabe von 4 l Propanol
abgebrochen. Die Polymerlösung wird direkt auf einer Trom-
melfilmgießmaschine bekannter Bauart verarbeitet. Der $20 \mu\text{m}$
dicke Gießfilm besitzt folgende Eigenschaften:

Zugfestigkeit: 46 N/mm^2

DK (50 Hz): 2,31

DK (10^6 Hz): 2,26

$\tan \delta$ (100 Hz): $1,2 \cdot 10^{-5}$

Glastemperatur: 414 K

Grenzviskosität in Trichlorbenzen bei 408 K: 0,72 dl/g

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Gießfilmen aus temperaturbeständigen Ethylen-Kopolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der Kopolymerisation von Norbornen mit Ethylen in zyklischen Kohlenwasserstoffen oder zyklische Kohlenwasserstoffe enthaltenden Lösungsmittelgemischen resultierenden Polymerlösungen direkt zum Gießfilm weiterverarbeitet werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerlösung Zyklohexan als Lösungsmittelkomponente enthält.