



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133842

(51) Int. Cl.² C 08 J 5/18, B 29 D 7/24

(21) Patentsøknad nr. 158533

(22) Inngitt 16.06.65

(23) Løpedag 16.06.65

(41) Alment tilgjengelig fra 01.07.68

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 29.03.76

(30) Prioritet begjært 22.06.64, USA, nr. 377041

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av biaksialt orienterte nitrilpolymerfolier.

(71)(73) Søker/Patenthaver THE STANDARD OIL COMPANY, (a Corporation of Ohio),
Midland Building, Cleveland 15, Ohio,
USA.

(72) Oppfinner RALPH EUGENE ISLEY, Northfield, Ohio,
RICHARD CAYLE ADAMS, Chardon, Ohio,
LAWRENCE ERNEST BALL, Akron, Ohio,
USA.

(74) Fullmektig Cand. mag. Johan H. Gørbitz,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk patent nr. 112197 (C 08 f 3/74)
Britisk patent nr. 887008
BRD patent nr. 764136 (39b 22/06b) (s. 2, linje 96-116)
Australisk patent nr. 224169, 242209

133842

Foreliggende oppfinnelse angår orienterte folier av visse nitrilpolymerer, nærmere bestemt de som består av en alfa-, beta-olefinisk umettet nitrilmonomer og en dialkenylmonomer.

Det er nevnt i britisk patent nr. 887.008 at filmer av polyakrylnitril fibrilliserer kraftig under den uniaksiale orientering, og at det er umulig å orientere dem biaksialt. Dette patent beskriver en metode for fremstilling av orienterte filmer av polyakrylnitril ved å gå ut fra en "sammenflyt-film" (coalesced film). Se også britisk patent nr. 863.425.

Det er nå funnet at folier med utmerkede fysikalske egenskaper og kjemisk motstandsevne kan fremstilles ved hjelp av en fremgangsmåte til fremstilling av biaksialt orienterte folier av en kopolymer av minst en α, β -umettetnitrilmonomer og en dialkenylmonomer, hvorved man

- (1) (A) i første trinn kopolymeriserer 0,05-5 deler av minst én monomer som har to $\text{CH}_2=\text{C}<$ grupper i molekylet, atskilt av minst én annen gruppe, og inntil 50 deler av i alt 100 deler av minst ett α, β -umettetnitril med 3-4 karbonatomer og en endestillet $\text{CH}_2=\text{C}<$ gruppe, i nærvær av 0,05-10% av en fri-radikal-katalysator, beregnet på den samlede mengde monomerer, inntil i alt vesentlig hele monomermengden er polymerisert,
- (B) i annet trinn polymeriserer resten av nitrilandelen på kopolymerisatet ifølge (A), inntil en endelig polymerisasjonsgrad på minst 70%.

Fremgangsmåten karakteriseres ved at man derpå

- (2) fremstiller en oppløsning av podolymerisatet ifølge punkt (1) i et flyktig, polart, organisk oppløsningsmiddel,

133842

- (3) av denne oppløsning støper en folie, inneholdende 8-60% oppløsningsmiddel,
- (4) strekker folien i lengde- og tverretningen ved et strekkforhold mellom 1,2 : 1 og 10 : 1 og en temperatur av 38-127°C på en slik måte at omkring halvdelen av dens opprinnelige innhold av oppløsningsmiddel fordampes, og
- (5) tørrer folien ved 125-250°C i opptil 5 minutter, mens den fastholdes i den biaksialt strukne tilstand.

Fremgangsmåten punkt (1) - fremstilling av nitril-kopolymeren - er gjenstand for patentinnehaverens norske patent nr. 112.197.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen adskiller seg fra den kjente prosess for fremstilling av den såkalte "sammenflyt-film" ved at det brukes oppløsninger av polymeren istedenfor dispersjoner, og at fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ikke omfatter et vaske- eller utlutningstrinn fordi det ikke finnes fremmede ikke-flyktige materialer i oppløsningene. De fra oppløsningene dannede (støpte) folier inneholder ikke store porer eller hulrom som de kjente "sammenflyt-filmer". Denne støpte folie har utmerkede damp- og gass-sperrende egenskaper selv når den er i uorientert tilstand, og der finnes meget liten forskjell i spesifikk vekt mellom de biaksialt orienterte folier ifølge oppfinnelsen og de uorienterte folier, hvilket ytterligere adskiller folien som fremstilles ifølge oppfinnelsen fra folier og filmer, fremstilt ved hjelp av prosessen for dannelsen av "sammenflyt-filmer".

De alfa, beta-monoolefiniske umettede nitrilmonomerer som kan brukes ifølge oppfinnelsen, er akrylnitril, metakrylnitril, alfa-klorakrylnitril, vinylidencyanid og lignende. De foretrukne nitrilmonomerer er akrylnitril og metakrylnitril og mest foretrukket er akrylnitril.

Dialkenylmonomerer som anvendes ved fremstillingen av foliene ifølge oppfinnelsen kan være allyl-akrylat, allyl-metakrylat, etylenglykol-dimaleat, metallyl-akrylat, divinyl-eter, diallyl-eter, dimetallyl-eter, etylenglykol-dimetakrylat, 1,1,1-trimetoksypropan-dimetakrylat, diallyl-ftalat, 2,2,5,5-tetrametyl-1,5-heksadin, 1,5-heksadin, 1,6-heptadien, 1,7-oktadien, 1,8-nonadien, divinyl-bifenyl, divinyl-naftalen, divinylbenzen, diallyl-benzen, diisopropenylbenzen, allyl-allyloksyacetat, metylen-dimetakrylat, diallyl-melamin, diallyl-isomelamin, etylen-diakrylamid og N-allyl-akrylamid.

De filmdannende polymerer som anvendes ifølge oppfinnelsen, kan fremstilles på enhver vanlig måte, f.eks. porsjonsvis-, i masse-,

oppløsnings- eller suspensjons-polymerisasjonsteknikk. Det foretrekkes imidlertid at kopolymerene fremstilles i et vandig medium i nærvær av en såkalt redox-katalysator, bestående av en vannoppløselig peroksygen-forbindelse og en oksyderbar svovelforbindelse som promotor. Kopolymerer ifølge oppfinnelsen fremstilles som sagt i to trinn, det første trinn omfatter kopolymerisering av en del av det umettede nitril og all dialkenylmonomer til en høy omdannelsesgrad, mens annet trinn består i at resten av nitrilmonomeren polymeriseres på eller sammen med en "hovedkjede" som ble dannet i første trinn. Det annet trinn, eller podopolymerisasjonstrinnet kan utføres ved å tilsette all nitrilmonomer på én gang, eller porsjonsvis eller kontinuerlig. Det kan brukes en passende emulgator, et overflateaktivt middel eller dispergeringsmiddel både til første og annet trinn.

Ved en representativ fremgangsmåte for polymerisering, anbringes et vandig medium som inneholder 0,1 til 2% av et perdisulfatsalt, 0,05 til 0,5% av et tilsetningsstoff til polymerisasjonen, så som natriumhydrogensulfitt, og 1 til 5% av en passende emulgator eller dispergeringsmiddel, i et passende kar utstyrt med røreverk eller rysteinnet. Derpå følger tilsetningen av monomerblandingen til første trinnet, omfattende all dialkenylmonomer og en del av nitrilmonomeren. Luften i rommet over væsken fortrenses med en inert gass, som nitrogen. Blandingen holdes så ved konstant temperatur i området 30 til 100°C, med kontinuerlig eller avbrutt omrøring inntil polymerisasjonen har nådd det ønskede punkt, dvs. til så og si all monomer er omdannet til polymer. Så tilsettes resten av nitrilmonomeren gradvis, og polymeriseringen fortsettes til høy omdannelsesgrad (70-100%). Mantilsetter bestandig all dialkenylmonomer til hovedkjedeblandingen, mens bare en del av nitrilmonomerkomponenten tilsettes på dette trinn, fortrinnsvis ikke mer enn halvparten og helst ikke mer enn 30 vektprosent.

Etter at polymerisasjonen er avsluttet, kan polymeren isoleres som et findelt pulver. F.eks. kan dispersjonen innsprøytes i et opphetet og/eller evakuert kammer, hvorved vannet fjernes som damp og polymeren synker til bunnen av kammeret. Når polymeren fremstilles med en tilstrekkelig mengde av faste bestanddeler, f.eks. 15% eller mere, kan den ofte helt enkelt isoleres som findelt kornaktig pulver ved filtrering eller sentrifugering. Polymeren kan også isoleres ved avkjøling av dispersjonen under frysepunktet for

det vandige medium, eller ved tilsetning av et stort volum av en lavere alifatisk alkohol som metanol eller etanol. En tilfredsstillende metode består i å tilsette en passende mengde av en elektrolyttoppløsning til den fortynnede vandige dispersjon under hurtig omrøring ved en temperatur like under det punkt ved hvilket de utfelte partikler begynner å klebe sammen. Denne metode gir en polymer i form av tette, kornformede partikler som lar seg lett filtrere og vaske. Passende elektrolytter natriumklorid, natriumsulfat, saltsyre, fosforsyre, kalsiumklorid, magnesiumsulfat, blynitrat, blyacetat, tinnklorid og aluminiumsulfat. Etter at kopolymeren er utfelt, filtreres den og vaskes gjentatte ganger med vann for å fjerne spor av elektrolytten og dispergeringsmidlet som kan hefte til partiklene. Vasking med fortynnede oppløsninger av natronlut eller ammoniumhydroksyd hjelper til å fjerne de siste spor av dispergeringsmidlet og gir samtidig polymerer med større varmestabilitet. For å lette tørking av polymerer ved lave temperaturer er det fordelaktig å bruke en sluttvasking med en lavere alifatisk alkohol, som metanol eller etanol.

Da polyakrylnitril har en meget høy mykningstemperatur forbundet med et alvorlig termisk nedbrytningsproblem, må man anta at fremstilling av en film derav bare er mulig ved hjelp av en eller annen oppløsnings- eller dispersjonsstøpning. Kopolymer-oppløsninger som passer til filmstøpning, kan fremstilles ved å oppløse fra ca. 10 til 30 vektprosent kopolymer i et polart oppløsningsmiddel eller en kombinasjon av flere, så som dimetyl-formamid, dimetyl-tioformamid, N-metyl-beta-cyan-etylformamid, alfa-cyanacetamid, N-metyl-pyrrolidon, gamma-butyrolakton, etylen-karbonat, tetrametyl-oksamid, epsilon-cyanlaktan, 1,3,3,5-tetracyanpentan, dimetyl -cyanamid, dimetyl-metoksy-acetamid, N-formyl-morfolin, N-formyl-heksametylen-imin, dimetyl-sulfoksyd, propiolakton, N,N-dimetyl-acetamid, dimetyl-sulfon, tetrametylen-cyklisk sulfon, etylen-cyanhydrin, nitrometan, acetonitril, malonitril, trisdimetylaminfosfin-oksyd og N,N'-tetrametylmethan-fosfonamid. Man får hellbare (støpbare) oppløsninger med høyt tørrstoffinnhold.

Det kan brukes velkjente eller spesielle fremgangsmåter til oppløsning av kopolymeren i et oppløsningsmiddel (eventuelt en blanding av oppløsningsmidler).

Hvis det ønskes kan det innføres smøremidler, fargestoffer, blekemidler, myknere eller pseudo-myknere og antistatiske midler

i den polymere oppløsning det er tale om, eller den ferdige film som er fremstilt av den, kan etterbehandles med slike midler.

Stabilisatorer som kan innføres i folier av de her omhandlede kopolymerer, er fosforholdige polyfenol-forbindelser, polyfenol-alkan-forbindelser, hydrofluorborsyre og dennes vannoppløselige salter, etylendiamintetraeddiksyre og lignende forbindelser, mangansalter og visse aminsalter.

Man har funnet at lineært polyakrylnitril med moderat molekylvekt danner oppløsningsstøpte folier som hurtig blir skjøre ved eldning. For å få gode eldningsegenskaper i akrylnitrilhomopolymer-folier, er det nødvendig med molekylvekter av størrelsesorden omkring 500.000 til en million, og i dette område er fremtilling av film ved oppløsningsstøpning uøkonomisk, fordi selv oppløsninger med bare 5% tørrstoff av slike homopolymerer knapt er hellbare. Lineære polynitrilmaterialer med meget høye molekylvekter må støpes med så lite som 2,5 til 5% tørrstoff i oppløsningen. Dette nødvendiggjør at store mengder oppløsningsmiddel må fjernes, hvilket i høy grad vil redusere produksjonen med kommersielt utstyr. Man fant f.eks. at hvis man støpte en lineær homopolymer av akrylnitril med molekylvekt 228.000 til folie og lagret den ved 60°C i 18 timer, så var folien man fikk, for sprø til at den kunne prøves. Dette var ikke noen virkning av gjenværende oppløsningsmiddel. I motsetning til dette fant man at en folie av "podet" polymer med 99,5 akrylnitril og 0,5 tetrametylen-diakrylat og med molekylvekt 100.000, ga en oppløsningsstøpt folie med utmerkede fysiske egenskaper og aldri bestandighet.

Det kan dannes folier fra oppløsninger av kopolymerer som omtalt her ved platestøpeteknikk eller andre kjente metoder som omfatter avsetning av en ensartet folie av oppløsningen på en glatt, flat overflate og fjernelse av oppløsningsmidlet ved fordampning. Overflaten kan være en hvilken som helst glatt overflate som ikke hefter til folien, så som glass, metaller, polymerer eller belagt papir. Metallfolier så som rustfritt stål eller aluminium foretrekkes som støpeoverflater. Folier som fremkommer ved denne fremgangsmåte, er bøyelige og har utmerkede fysiske egenskaper, og de kan orienteres biaksialt.

Ved fremstillingen i henhold til oppfinnelsen av folier fra oppløsninger av kopolymeren kan man bruke en kommersiell høyproduksjonsmaskin for oppløsningsstøpning som ligner en Foudrinier-papir-

133842

maskin. Kopolymeroppløsningen kan fordeles på et vandrende, endløst, bøyelig polert bånd av rustfritt stål som er oppvarmet. Oppløsningsmidlet fordampes, og et ark som fremdeles inneholder noe oppløsningsmiddel, føres fra båndet rundt oppvarmede tromler hvor tørringen fullføres. I laboratoriet kan brukes en stor elektrisk varmeplate med regulerbar temperatur og polerte plater av rustfritt stål. Polymeroppløsningen fordeles jevnt med en spreder, og den tørres delvis på varmeplaten ved forhøyet temperatur. Tørringen kan så fullføres i en ovn.

Ved foreliggende fremgangsmåte strekkes den støpte folie ved en valgt temperatur, vanligvis i en atmosfære av luft eller nitrogen, i to innbyrdes perpendikulære retninger samtidig eller etter hverandre, og gir en orientert folie, inneholdende flyktig materiale. Derpå utføres en varmebehandling av folien, ledsaget av fjernelsen av det flyktige materiale, mens folien holdes under spenning, og deretter kjøles filmen, og spenningen oppheves.

I den foretrukne utførelsesform for oppfinnelsen føres den støpte folie som ennå inneholder fra 8 til 60 vektprosent, og fortrinnsvis fra 25 til 45 vektprosent, av oppløsningsmidlet, kontinuerlig til en strekkinnretning for lengdestrekking. Strekkinnretningen kan være et konvensjonelt apparat med fire valser, nemlig to varmvalser og to koldvalser. F.eks. kan folien trekkes i maskinretningen ved å føres mellom eller rundt et par eller en serie av langsomme valser som kan være opphetet til den ønskede trekktemperatur, og så mellom eller rundt et par eller en serie av hurtige valser, idet de to par eller de to serier av valser ligger nær hverandre slik at folien er understøttet på valsene over den største del av det område i hvilket den strekkes, hvorved tverrkrympingen blir brakt til et minimum. En fordelaktig alternativ måte er å opphete folien ved hjelp av strålevarme, anvendt på en så liten lengde i den ønskede strekkområde som mulig. I strekkeprosessen brukes temperaturer fra 37 til 128°C og fortrinnsvis fra 62 til 82°C på varmevalsene, og koldvalsene holdes fortrinnsvis ved eller nær romtemperaturen. Strekkeforholdet som brukes er som sagt fra 1,2:1 til 10:1 (strukket lengde til opprinnelig lengde) og fortrinnsvis fra 2:1 til 4:1. Strekkehastigheten er vanligvis over 1.000%/min. og ikke større enn ca. 200.000%/min. En del av oppløsningsmidlet fjernes vanligvis under strekkeprosessen. Folien som ennå inneholder størsteparten av oppløsningsmidlet, føres inn i strekkinnretningen,

derpå føres den kontinuerlig til en strekkramme eller lignende apparat hvor tverrstrekkingen utføres. En type av apparater for å trekke folien i tverr-retning omfatter en strekkramme eller et par av dreibare vinkelstilte, i kanten rillede skiver som kan samvirke med foliens kanter, idet hver kant holdes fast i rillen i skiven ved hjelp av en endeløs rem. En annen strekkramme er dannet av to parallelle kjeder som løper i innstillbare baner, og løper horisontalt. Folien gripes av kjedene og strekkes loddrett på lengderetningen (bevegelsesretningen av filmen). Strekkrammen er anordnet i et rom som kan opphetes til ønsket temperatur. Det er også ofte fordelaktig å ha enforvarmningssone i hvilken folien bringes til strekktemperaturen før den faktiske tverrstrekking begynner. Omtrent halvparten av det oppløsningsmiddel som opprinnelig finnes i folien når den trer inn i trekkinnretningen, fjernes under strekkprosessen. Strekkprosessen utføres ved temperaturer i området fra 38°C til 127°C , og fortrinnsvis fra 62°C til 82°C . Strekkforholdet er omtrent det samme som ved lengdestrekkingen eller litt mindre. Med andre ord, det foretrekkes at graden av strekkingen i lengderetning ved trekking er omtrent den samme eller litt større enn graden av strekkingen i tverr-retning er. Folien blir derpå varmebehandlet, hvilket består i å holde den således at den ikke kan trekke seg sammen hverken i tverr-retning eller i lengderetning, og i å opphete den til en temperatur fra 125°C til 250°C i et tidsrom fra en brøkdelen av ett sekund til 5 minutter. Dette tidsrom er i høy grad avhengig av den anvendte temperatur. Ved høyere temperaturer trenges kortere tider. Det vil forstås at folien etter strekkingen kan avslappes litt før varmebehandlingen. Til slutt blir folien avkjølt til ca. romtemperatur og valset eller skåret til forskjellige lengder etc. Dersom folien blir fjernet fra strekkapparatet like etter varmebehandlingen, men før avkjølingen, vil den krympe til en viss grad under kjølingen og dette bør vanligvis unngås. Det er best og mest praktisk å kjøle folien minst til under 120°C etter varmebehandlingen, men før den fjernes fra strekkjedene. Praktisk talt alt resterende oppløsningsmiddel blir fjernet under varmebehandlingen. Den avkjølte folie inneholder fortrinnsvis ikke mer enn 5 vektprosent oppløsningsmiddel.

De orienterte folier som fremstilles ifølge oppfinnelsen, er utmerkede barrierer for forskjellige gasser, vanndamp og lignende, og i denne henseende ligner de metallfolier i høyere grad enn de ligner andre plastfolier som kan fåes i handelen. De orienterte

133842

folier som fremstilles ifølge oppfinnelsen, har også en utmerket motstandsevne mot de fleste kjemikalier, de har en utmerket dimensjonell stabilitet, utmerket motstand mot dekomponering ved ultrafiolett stråling, de har gode elektriske egenskaper og en utmerket mekanisk styrke innbefattende høy strekkstyrke, høy elastisitetsmodul og utmerket slitasjemotstand.

Disse og andre egenskaper gjør foliene særlig fordelaktige for en lang rekke av anvendelser, så som magnetbånd, overflatebeleggings- og lamineringsmidler, emballasje, elektrisk isoleringsbånd, trykkfølsomme klebebånd, glansovertrekk og lignende. Foliene kan lamineres til finérplater, tre, fiberglasspaneler, aluminium eller andre metaller, kartong og lignende materialer. Mange slike laminerte strukturer og selve folien kan brukes både inne og ute. Foliene og laminatene kan metalliseres, og særlige sluttanvendelser av laminatene omfatter stoler, benkebeslag, dører, strålevarmepaneler, varmeisolasjoner, husvegger og tak, gardinveggpaneler, skilter, automater, skap, husgeråd, gulver, markiser, barnevogner, presenninger, refleksbånd, bilutstyr, tørrbatterilokk, tapeter og brennstoffceller. Metalliserte folier kan kuttes ut til fine strimler og omdannes til metallisert garn med forskjellige farger. Foliene selv kan kuttes ut til fibrer og brukes for å lage garn, filt og ikke-vevede materialer. Det bør uttrykkelig nevnes at de endelige egenskaper kan varieres til en viss grad ved hjelp av små variasjoner i orienterings- og varmebehandlingsbetingelsene. Når folien brukes som emballasje eller sperrefolie er et høyt strekkeforhold (8:1 på arealbasis - biaksial orientering) meget fordelaktig. Imidlertid oppnåes selv ved en strekking på 3:1 (arealbasis) en meget lav vannedampgjennomgang. Til bruk som laminert emballasje er en folie med lavere strekkstyrke tilfredsstillende og litt mindre kostbar. Folier med ujevn (asymmetrisk) orientering har vært fremstilt for å brukes som båndmateriale. En del av disse materialer ble belagt med magnetisk jernoksydlakk og det resulterende produkt egnet seg for lyd- og komputorbånd. Lignende anvendelser omfatter fotografiske og kinomatografiske filmer, videobånd, emballeringsbånd, transportbånd, elektriske isolasjonsbånd, skrivemaskinsbånd, bånd for kondensatorviklinger og transformatorviklinger og lignende. En viss tverrorientering er ønsket selv når materialet anvendes for bånd, for å unngå den oppsplitting som ofte opptrer i uniaksiale orienterte folier.

133842

Generelt vil typiske folier fremstilt ved hjelp av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ha følgende egenskaper:

Overflatefaktor: $\text{cm}^2/\text{mm/kg}$	2073
Strekkestyrke, kg/cm^2 MD (maskinretning)	1125-1750
TD (tverretning)	1125-1750
Bruddforlengelse, prosent MD	20-70
TD	20-70
Elastisitetsmodul, $\text{kg/cm}^2 \times 10^5$	0,35-0,42
Fallstang-svikt, høyde cm.	47-67
Rivefasthet, g/ml	
Elmendorf (igangsatt)	23-64
Strek-varmeforvridning, kg/cm^2	3,5 ved 250°C
Varmemotstand $^\circ\text{C}$	Forkulling ved 250°C
Dimensjonell stabilitet ved 100°C	-0,5%
ved 121°C	-2,5%
Dielektrisk styrke, volt/ μm	100.000
Dielektrisitets konstant	3
Tapsfaktor	0,025
Gnidningsmotstand A.S.T.M	
D 968% glansbibehold	81
Vannabsorpsjon, 24 timer, 25°C , %	0,0
Sollys-motstand, utsatt for S-1 sollampe uten forandring, timer	624
Motstandsevne mot oppløsningsmidler og kjemikalier, A.S.T.M. D 1239-55, % vektøkning:	
Destillert vann	0,00
1% såpeoppløsning	0,00
Bomullsfrøolje	0,00
Mineralolje	0,00
Parafin (kerosin)	0,00
50% etylalkohol	0,00
10% NH_4OH	0,00
10% HCl	0,00
10% NaOH	0,00

I de fleste anvendelser er folietykkelsen i området 13-38 μm mest fordelaktig. Når det gjelder laminering, kan man bruke folietykkelser helt opp til 76 μm .

I de følgende eksempler og i patentkravet er mengdene av ingredienser angitt i vektdele (henholdsvis vektprosent) hvis ikke noe annet er nevnt.

Eksempel I

En akrylnitril-kopolymer ble fremstilt ut fra følgende blanding:

(a) vann	400 deler
(b) emulgator ^{x)}	3,5
(c) ammoniumpersulfat	0,5
(d) kalium-metabisulfitt	0,23
(e) t-dodecyl-mercaptan	0,7
(f) akrylnitril	1,76
(g) butandiol-1,4-divinyl-eter	0,34
(h) akrylnitril	97,9

x) en blanding av $R-O-(CH_2CH_2O)_n-P(OM)_2$ og $R-O-(CH_2CH_2)_n-P(OM)_2$

hvor R betegner en alkylfenolgruppe, og M er et metall, såsom Na eller K.

Ingredienser (a) - (e) ble innført i en reaktor og temperaturen brakt til 50°C under omrøring. En nitrogenatmosfære ble opprettholdt i reaksjonsbeholderen. Ingrediensene (f) og (g) ble tilsatt, og polymerisasjonen av disse to monomerer var vesentlig avsluttet etter ca. 90 minutter. Derpå ble ingrediensen (h) tilsatt kontinuerlig i løpet av 195 minutter mens reaksjonsblandingen ble holdt ved 50°C, og den resulterende dispersjon av polymeren ble omrørt og opphetet til 50°C i ytterligere 3 timer. Sluttproduktet var en suspensjon av polymeren i vann, fra hvilken polymeren lett kunne isoleres ved filtrering. Den isolerte polymer ble vasket på filteret og tørket i en ovn.

Den tørre polymer ble oppløst (17% oppløsning) ved å bruke en hurtigomrører og en temperatur av 60°C. Det anvendte oppløsningsmiddel var en 90/10 blanding av dimetyl-formamid og etylenkarbonat. Det var brukt en 50 liters trykk-autoklav med omrører. Oppløsningsmidlet ble tilsatt, etterfulgt av polymeren under omrøring. Omrøringen var tilstrekkelig kraftig for å opprettholde en ensartet suspensjon i de tidlige oppløsningstrinn. Suspensjonen ble derpå opphetet til 55-65°C, og polymeren oppløste seg lett. Det

er en fremstilling av en oppløsning med lav viskositet i motsetning til knaing og fortynning av polymeren i en blander av eltetype. Den resulterende oppløsning av polymeren ble filtrert gjennom et filter som bygget opp av sikter av rustfritt stål. Det ble brukt en 140 mesh sikt av rustfritt stål som på hver side var beskyttet av en 40 mesh sikt.

Den erholdte oppløsning ble støpt ved å bruke en avstrykerkniv i et beleggaparat i laboratorie-målestokk eller et med tre motgående valser i større målestokk. (Se "Modern Plastics", september og oktober 1958 artikkelserien "Take Your Choice of Coating Methods".) Det ble anvendt en oppvarmet oppløsning og et opphetet beleggaparat med motgående valser (ca. 71°C). Oppløsningen ble støpt på et endeløst bånd av rustfritt stål og ble tørket i en tresoners ovn med sirkulerende luft. Den resulterende folie inneholdt, når den ble skilt fra båndet, 14,7 vektprosent av dimetylformamid og 20,5 vektprosent av etylenkarbonat.

Den på denne måte fremstilte folie ble så ført gjennom et trekkapparat, utstyrt med to opphetede valser og to koldvalser for lengde-orientering. De opphetede valser var ca. 71°C og koldvalsene ca. 15°C . Strekkforholdet var omtrent 3:1 eller en 200% forlengelse (oppnådd ved å bevege koldvalsene hurtigere enn varmvalsene). En typisk beregnet forlengelseshastighet var 90.000% pr. minutt. Den strukkede folie inneholdt 10,7 vektprosent av dimetylformamid og 20,1 vektprosent etylenkarbonat eller 30,8 vektprosent av totalt oppløsningsmiddel.

Etter at den var lengdeorientert, ble folien strukket i tverretning i en strekkramme. Strekkforholdet i tverretningen var 2,8:1 (180%). Det ble opprettholdt en temperatur på 71°C i ovnen. Den maksimale beregnede strekkverdi i tverretningen var ca. 1730% pr. minutt. Etter strekkingen inneholdt folien 0,0% dimetylformamid og 16,3 vekt% etylenkarbonat.

Den biaksialt orienterte folie ble deretter ført gjennom en varmeherdningssone i en strekkramme-ovn. Ovnstemperaturen var 205°C og det ble brukt 30 sekunder ved denne temperatur. Den endelige analyse viste intet innhold av dimetylformamid og mindre enn 1 vektprosent av etylenkarbonat.

Den på ovennevnte måte fremstilte folie hadde følgende egenskaper:

Strekkstyrke i lengderetning (MD), kg/cm^2 1410

133842

Bruddforlengelse	65%
Strekkstyrke i tverretning (TD), kg/cm ²	1405
Bruddforlengelse (ASTM D 282)	85%
Varmeforvridning (ASTM D 1637-61)	255°C
Gjennomslippelighet for hydrogen cm ³ /645 cm ² /24 timer/atm., prøve 13 µm tykk (ASTM D 1434-58)	34,5
Gjennomslippelighet for vanndamp g/645 cm ² /24 timer (ASTM E 96, metode A, 23°C og 50% relativ fuktighet 25 µm tykk	0,11
Gassgjennomslippelighet: cm ³ /100 cm ² / 24 timer/atm (25 µ tykk)	
Oksygen	0,0016
Karbondioksyd	0,001
Nitrogen	0,001
Metan	0,0041
Helium	62,5
Ammoniakk	0,054
Sp. vekt	1,172 g/cm ³

Når den ovenfor beskrevne biaksiale og varmebehandlede folie ble brettet i 180° på mange steder og presset tett sammen og deretter rettet ut, fant man at den bibeholdt sine gasstettende egenskaper. Dette er meget fordelaktig og helt forskjellig fra det som kan iakttas når det gjelder metallfolier som aluminium, tinn og lignende, hvor en sprekking lett opptrer og ødelegger de dampsperrende egenskaper.

Til sammenligning ble et antall av kommersielle biaksialt orienterte folier undersøkt på gasstetthet ved hjelp av den ovenfor beskrevne metode, og det ble erholdt følgende resultater:

Film	Gassgjennomslippelighet		
	Oksygen	CO ₂	N ₂
Polyetylentereftalat	3	16	1
Polypropylen	160	539	199
Stivt polyvinylklorid	55,5	302	ikke undersøkt
Polyvinylfluorid	3,2	11,1	0,25

I hver av de ovenfor beskrevne kommersielle folier var heliumgjennomgangen så stor at den ikke kunne måles.

En tørket uorientert folie fremstilt fra en dietyl-karbonat-dimetylformamid-oppløsning fra en akrylnitrilbutandiol-1,4-divinyleter-kopolymer hadde en spesifikk vekt på $1,169 \text{ g/cm}^3$.

Eksempel II

En polymer ble fremstilt ved hjelp av metoden av eksempel I, unntatt at (e) var 0,6 del av t-dodecyl-mercaptan, (f) var 0,5 del akrylnitril, (g) var 0,5 del av tetrametylendiakrylat og (h) var 99 deler av akrylnitril. Reaksjonstemperaturen var 65°C , reaksjonstiden i det første trinn var 30 minutter, i hovedtrinnet (akrylnitriltilsetning) 100 minutter, og reaksjonstiden ved den senere tilsetning var 45 minutter. Den resulterende polymer hadde en Gardner-rør-viskositet på 100 sekunder ved 15 vektprosent konsentrasjon av dimetylformamid.

En støpeoppløsning av den tørkede polymer ble fremstilt som i eksempel I. En 10 vektprosent oppløsning av polymeren ble fremstilt i en 90/10 blanding av dimetylformamid og etylenkarbonat.

En folie ble maskinstøpt som i eksempel I, og den støpte folie inneholdt ca. 40 vektprosent av oppløsningsmiddelblanding.

Folien ble strukket som i eks. I i et strekkapparat som brukte et 3:1 strekkforhold og en beregnet strekkhastighet på ca. 52.800% pr. minutt. Strekkapparatet hadde varmvalser ved 71°C og kaldvalser ved 15°C . Ved slutten av strekkprosessen hadde folien 39 vektprosent oppløsningsmiddel (18,7% dimetylformamid og 20,3% etylenkarbonat).

Folien ble deretter utsatt for en tverrstrekkingsprosess som i eksempel I. Temperaturen ble holdt ved 76°C og den beregnede strekkhastighet ved ca. 1545%/min. Et strekkforhold på ca. 2,8:1 ble brukt. Den resulterende folie inneholdt 3,75 vektprosent dimetylformamid og 18,6 vektprosent etylenkarbonat.

Til slutt ble folien holdt i en stilling hvor den ikke kunne krympe hverken i lengderetning eller i tverretning, ved en temperatur på 155°C i ca. 1 minutt. Den resulterende folie inneholdt 1,01 vektprosent dimetylformamid og 7,1 vektprosent etylenkarbonat. Folien hadde følgende fysikalske egenskaper:

Strekkstyrke i lengderetning (MD), kg/cm ²	1310
Bruddforlengelse (TD)	52%
Strekkstyrke i tverretning, kg/cm ²	1195
Bruddforlengelse	47%

En polymer, fremstilt fra akrylnitril og trietylendimetakrylat ifølge metoden av eksempel I ble støpt til en folie ved hjelp av den ovenfor beskrevne metode. Den tørkede uorienterte film hadde en oksynggjennomgang på 0,2 cm³ pr. 645 cm²/24 timer/atm. i en tykkelse av 3 µm.

Eksempel III

Metoden av eksempel I ble gjentatt under bruk av en polymer som hadde en 116 sek. Gardner-viskositet i dimetylformamid (15%). Støpeoppløsningen var en 17 vektprosent oppløsning av polymeren i en 90/10 blanding av dimetylformamid/etylenkarbonat. Innhold av oppløsningsmidlet i forskjellige punkter av prosessen var følgende:

Film	Oppløsningsmiddelinnhold vektprosent		
	Dimetylformamid	Etylenkarbonat	Totalt
Støpt, uorientert	32,9	22,4	55,3
Uniaksialt orientert	4,5	19,5	24,0
Biaksialt orientert	2,9	19,5	22,4
Varmebehandlet ferdig folie	0	5,95	5,95

Den ferdige folie hadde en strekkstyrke på 1420 kg/cm² i lengderetningen og 1300 kg/cm² i tverretningen.

Eksempel IV

En polymer ble fremstilt ved hjelp av metoden ifølge eksempel III. Den støpte uorienterte folie inneholdt 9,9 vektprosent av dimetylformamid og 19 vektprosent av etylenkarbonat. Den støpte folie ble orientert (etter at den ble forvarmet i ca. 35 sekunder ved 87°C) i lengdretningen ved å strekkes 4 ganger. Oppløsningsmiddelinnholdet var 5,2 vektprosent dimetylformamid og 17 vektprosent etylenkarbonat. Folien ble deretter orientert ved å strekkes 3 ganger (etter forvarming i ca. 35 sekunder ved 87°C) i tverretningen, og den biaksialt orienterte folie inneholdt 3 vektprosent

dimetylformamid og 16,5 vektprosent etylenkarbonat. Folien ble deretter varmebehandlet (1 minutt ved 90°C), og den endelige folie inneholdt 0,4 vektprosent dimetylformamid og 5,8 vektprosent etylenkarbonat og hadde en strekkstyrke på 1687 kg/cm² i lengderetningen og på 1265 kg/cm² i tverretningen.

Eksempel V

En polymer ble fremstilt ifølge metoden av eksempel I. En støpeoppløsning ble fremstilt og en folie ble støpt i samsvar med metoden av eksempel I. Den støpte folie inneholdt 23 vektprosent dimetylformamid og 17,7 vektprosent etylenkarbonat. Forskjellige prøver av denne støpte folie ble orientert i laboratoriet ved å strekkes i lengderetningen (etter forvarmning i 20 sekunder ved 99°C), og i tverretningen (etter forvarmning i 10 sekunder ved 99°C), og hver biaksialt orienterte folie ble varmebehandlet under lengde- og tverrspenning i 10 minutter ved 99°C. Denne folie ble videre varmebehandlet i et annet trinn i 1 minutt ved 90°C. Virkningen av de forskjellige strekkverdier og overflatetrekk på de fysikalske egenskaper kan sees av den følgende tabell:

Strekkforhold			Strekkfasthet, kg/cm ²		Forlengelse, %	
Lengde- retning	Tverr- retning	Total overflate	Lengde- retning	Tverr- retning	Lengde- retning	Tverr- retning
UORIENTERT, KONTROLLPRØVE			562	562	5	5
2,6	2,4	6,25	1160	1580	75	45
2,6	2,6	6,75	930	1570	31	41
2,75	2,75	7,65	1420	1820	38	24
2,75	2,8	7,8	1230	1400	28	14
3	2,8	8,0	1740	2000	60	56
3	3	9,0	1230	1330	49	26
3,1	3,1	9,2	1258	1372	14	36
3	3,5	10,5	1280	1555	25	24
3	4	12,0	1376	1630	10	12
3,05	4	14,0	1416	1910	60	35
4	4	16,0	1195	1693	20	21

Lignende resultater ble oppnådd når dimetylformamid alene eller blandinger av dimetylformamid og dimetylsulfoksyd ble brukt

133842

som oppløsningsmidler.

Eksempel VI

Når metoden ifølge eksempel II ble gjentatt ved å bruke metakrylnitril istedet for akrylnitril, og når nitroetan ble brukt som oppløsningsmiddel for polymeren i stedet for blandingen dimetylformamid/etylenkarbonat, hadde en biaksialt orientert folie (strekkforhold 2,75 både i lengde- og tverretningen) følgende fysikalske egenskaper:

Lengderetning, strekkstyrke	573 kg/cm ²
Bruddforlengelse	7,3%
Tverretning, strekkstyrke	730 kg/cm ²
Bruddforlengelse	26%

Lignende resultater ble oppnådd når akrylnitril av eksempel II ble delvis erstattet med metakrylnitril.

Eksempel VII (Sammenligningseksempel)

Når eksempel I ble gjentatt med unntagelse av varmebehandlingstrinnet, fikk man en folie som hadde en oksynggjennomgang større en $1 \text{ cm}^3/645 \text{ cm}^2/24 \text{ timer/atm}/(25 \mu\text{m tykkelse})$.

Eksempel VIII

En kopolymer av akrylnitril og divinylbenzen ble fremstilt i en enkelttrinns (porsjonsvis)-polymerisasjon under bruk av følgende ingredienser:

Destillert vann	400 deler
Akrylnitril	100
Divinylbenzen	0,38
t-dodecyl-merkaptan	0,6
Emulgeringsmiddel som i eksempel I	3,5
Ammoniumpersulfat	0,5
Natrium-metabisulfitt	0,23

De første fem ingredienser ble innført i reaktoren som derpå ble spylt med nitrogen og brakt til 50°C under omrøring. Polymerisasjonen ble utført ved tilsetning av minst to ingredienser (igangsetter - ammoniumpersulfat og natriummetabisulfitt). Polymerisasjonsreaksjonen ble gjennomført i omtrent 6 timer. Den resulterende polymer

ble isolert ved filtrering og grundig vasket for å fjerne emulgatoren og igangsetteren, og ble deretter lufttørket ved 70°C i 36 timer. Utbytte av polymeren var 96% av det teoretiske.

En 14% oppløsning av den forangående polymer ble dannet i en 95:5 blanding av dimetylformamid: etylenkarbonat, og en folie ble støpt på glassplater fra oppløsningen ved hjelp av et 1,3 mm støpeblad. Folie ble deretter behandlet i en time i en luftovn ved 65°C .

De med oppløsningsmidlet svullede folier ble skilt fra glasset og ble orientert biaksialt i et tottrinns laboratorieapparat. Orienteringen i den primære retning (MD) ble oppnådd ved å opphete folien i 30 sekunder med en 1500 watt stråleapparat og så strekke den hurtig til det tredobbelte av den opprinnelige lengde. Den etterfølgende tverrstrekkning ble utført på samme måte.

Den biaksialt orientert folie ble deretter varmeherdet i en ramme hvor dens dimensjoner ble bibeholdt, ved en temperatur på $195\text{--}200^{\circ}\text{C}$ i 1 til 2 minutter. De således fremstilte folier hadde strekkforhold i lengde- og tverretning og fysikalske egenskaper som kan sees av den følgende tabell:

Strekkforhold		Strekkstyrke $\times 10^{-3} \text{ kg/cm}^2$		% forlengelse	
Lengde- retning	Tverr- retning	Lengde- retning	Tverr- retning	Lengde- retning	Tverr- retning
3	3	22,6	18,4	71	83
2,6	2,5	13,8	14,2	66,5	66,1
3	2,5	13	15,3	16,2	42,7
3,2	2	16	13,5	42,7	57,6

Det er i og for seg kjent at strekkingen av vanskelig strekkbare folier kan gjøres lettere ved hjelp av tilsetninger som virker myknende eller svellende. Fra tysk patent 764.136 er det kjent at lavmolekylære bestanddeler, som f.eks. oppløsningsmidler, virker som et slags "molekylsmøremiddel". Fra australsk patent 224.169 er det kjent å strekke krystallinsk polypropylen som er tilsatt et myknings- eller svellemiddel, og fra australsk patent 242.209 er det kjent å tilsette polyvinylfluorid-filmer, som ellers vil fibrillere ved biaksial strekking, et latent oppløsningsmiddel før de strekkes.

P A T E N T K R A V

Fremgangsmåte til fremstilling av biaksialt orienterte folier av en kopolymer av minst en α, β -umettet nitrilmonomer og en di-alkenylmonomer, hvorved man

- (1) (A) i første trinn kopolymeriserer 0,05-5 deler av minst én monomer som har to $\text{CH}_2=\text{C}<$ grupper i molekylet, adskilt av minst én annen gruppe, og inntil 50 deler av i alt 100 deler av minst ett α, β -umettet nitril med 3-4 karbonatomer og en endestillet $\text{CH}_2=\text{C}<$ gruppe, i nærvær av 0,05-10% av en fri-radikal-katalysator, beregnet på den samlede mengde monomerer, inntil i alt vesentlig hele monomermengden er polymerisert,
- (B) i annet trinn polymeriserer resten av nitrilandelen på kopolymerisatet ifølge (A), inntil en endelig polymerisasjonsgrad på minst 70%,

k a r a k t e r i s e r t v e d at man derpå

- (2) fremstiller en oppløsning av polymerisatet ifølge punkt (1), i et flyktig, polart, organisk oppløsningsmiddel,
- (3) av denne oppløsning støper en folie, inneholdende 8-60% oppløsningsmiddel,
- (4) strekker folien i lengde- og tverretningen ved et strekkforhold mellom 1,2 : 1 og 10 : 1 og en temperatur av 38-127°C på en slik måte at omkring halvdelen av dens opprinnelige innhold av oppløsningsmiddel fordamper, og
- (5) tørrer folien ved 125-250°C i opptil 5 minutter, mens den fastholdes i den biaksialt strukne tilstand.