



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240 947

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 02 10 84  
(21) PV 7459-84

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 J 5/18

(40) Zveřejněno 16 07 85  
(45) Vydáno 01 10 87

(75)  
Autor vynálezu

JELÍNEK JAROMÍR ing.; PEŠTA PAVEL ing.;  
KŘEMENÁK LUBOMÍR ing.; LEGEZA VASIL ing., LITVÍNOV;  
PÁČ JIŘÍ ing. CSc.; GHERGHIU MIHNEA ing. CSc.;  
KŘIVÁNEK JOSEF RNDr. CSc., BRNO; KAŠÍK BORIS ing., MERATOVICE;  
DUCHÁČ RICHARD, ÚPICE; LÖRINCZ VOJTĚCH, DVŮR KRÁLOVÉ;  
KOTOUČEK JAN ing., SVITAVY

(54)

Způsob výroby polyethylenových pásek a fólií

Řešení se týká výroby polyethylenových pásek a fólií.

Kopolymer ethylenů s propylenem s obsahem propylenu 0,4 až 1,6 % hmotnostních o indexu toku taveniny 0,3 až 0,6 g/10 min, při 190 °C s obsahem vinylových skupin menších než 0,05 % molárních se nejprve stabilizuje směsí stericky bráněného fenolického antioxidantu a arylfosfitu a potom vytlačuje na primární fólii a dlouží. Vytlačování kopolymeru na primární fólii se provádí při teplotě nižší než 230 °C a dloužení fólie nebo pásek v poměru 1 : 4 až 1 : 10 se provádí při teplotě 120 až 130 °C. Pásky mají vyšší pevnost než pásky vyrobené z kopolymerů ethylenů s butylenem.

Vynález se týká výroby polyethylenových pásek a fólií. Pro výrobu monoaxiálně orientovaných polyethylenových pásek jsou užívány vysokohustotní kopolymery ethylenu s 1-butenem s indexem toku taveniny okolo 0,4 g/10 min. Primární fólie se vytlačuje kruhovou nebo plochou hubicí z extruderu. Fólie se buď dlouží a řeže na jednotlivé pásy, nebo se nejprve řeže na jednotlivé pásy, které se potom dlouží.

Tato velmi náročná technologie vyžaduje materiál určitých vlastností. Předně musí poskytovat tloušťkově uniformní primární fólii bez nehomogenit, t.j. nerozpracovaných částí polymeru, které jsou příčinou nerovnoměrného dloužení fólie, případně i zdrojem vzniku děr a přetrhů. Vyrobené pásy musí být poddajné pro zpracování pletením, nesmí docházet k jejich fibrilaci a musí mít vysokou pevnost.

Těmto podmínkám částečně vyhovují vysokohustotní kopolymery ethylenu s 1-butenem o indexu toku taveniny okolo 0,4 g/10 min. Vysoká molekulová hmotnost zajišťuje dobré mechanické vlastnosti (pevnost), komonomer 1-buten snižuje hustotu polymeru i jeho tuhost a sklon k fibrilaci.

Je však známo, že vysokomolekulární typy lineárního polyethylenu včetně kopolymerů s vyššími alfa-olefiny podléhají při vysokoteplotním zpracování síťování. Vznikají větvené vysokomolekulární struktury, které nelze homogenně rozpracovat v základní neporušené matici a materiál nevyhovuje dříve uvedeným podmínkám. Sklon k tvorbě sítí je významný u kopolymerů ethylenu s 1-butenem vyrobených v plynné fázi za katalýzy nosičovými katalyzátory na bázi chromu. Kopolymery připravené uvedenou technologií obsahují 0,10 až 0,15 % molárních vinylových skupin, což je příčinou vzniku rozvětvených vysokomolekulárních struktur. Proto se musí používat kopolymery vyrobené složitější technologií kopolymerace v rozpouštědle.

Předmětem vynálezu je způsob výroby polyethylenových pásek a fólií monoaxiálně orientovaných z kopolymeru ethylenu s propylenem s obsahem propylenu 0,4 až 1,6 % hmotnostních připraveného polymerací v plynné fázi na nosičovém katalyzátoru s organickou sloučeninou chromu typu chromocenu nebo di-aren-chromu, o indexu toku taveniny 0,3 až 0,6 g/10 min (21,2 N, 190 °C) s obsahem vinylových skupin menších než 0,05 % molárních a stabilizovaného směsí stericky bráněného fenolického antioxidantu a arylfosfitu v hmotnostním poměru 1 : 0,5 až 1 : 1,5 vytlačováním a dloužením, při kterém se uvedený kopolymer vytlačuje na primární fólii při teplotě nižší než 230 °C a dloužení fólie nebo pásků v poměru 1 : 4 až 1 : 10 se provádí při teplotě 120 až 130 °C.

Pro výrobu polyethylenových pásků a fólií dle tohoto vynálezu se používá kopolymer ethylenu s propylenem s nízkým obsahem vinylových skupin, který snižuje možnost síťování. Porovnání sklonu materiálu použitého dle tohoto vynálezu s jinými typy lineárního polyethylenu k síťování v procesu zpracování ilustruje tab. 1.

V tabulce jsou uvedeny doby do nárůstu krouticího momentu na plastografu Brabender, které indikují převažující vliv síťovacích reakcí na reologické chování taveniny.

Tabulka 1

| Materiál       | Doba do nárůstu krouticího momentu plastografu |
|----------------|------------------------------------------------|
| Materiál (I)   | > 90 min.                                      |
| Materiál (II)  | 30 $\pm$ 8 min.                                |
| Materiál (III) | 28 $\pm$ 5 min.                                |

Materiál (I) dle vynálezu je specifikován v příkladu 1. Materiál (II) je kopolymer ethylenu s 0,7 % molárními butenu, vyrobený polymerací v plynné fázi na chromovém katalyzátoru. Index toku taveniny je 0,48 g/10 min. (zatížení 21,2 N při 190 °C) a obsah vinylů stanovený IČ spektroskopíí 0,12 % hmotnostních. Materiál (III) je kopolymer ethylenu s butenem, s hustotou 945 kg/m<sup>3</sup>, vyrobený polymerací v rozpouštědle na chromovém katalyzátoru. Obsah vinylové složky byl stanoven 0,10 % hmotnostních. Index toku taveniny 0,51 g/10 min. (zatížení 21,2 N, teplota

190 °C). Je třeba podotknout, že materiál (III) má nejnižší obsah stabilizačních složek. Lze tedy soudit, že nejméně náchylný k síťovacím reakcím je materiál (I), nejvíce náchylný materiál je (II). Samotné snížení koncentrace vinylových skupin ve zpracovávaném materiálu není postačující podmínkou pro získání kvalitního výrobku. Kopolymer, vzhledem k vysoké molekulové hmotnosti, se musí stabilizovat vhodnými zpracovatelskými stabilizátory, které může přidávat do kopolymeru jeho výrobce při granulaci.

Jako stéricky bráněný fenolický antioxidant lze použít například pentaerythryl-tetrakis-3-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl) propionát, okta-decyl-3-(3,5 diterc.butyl-4-hydroxyfenyl) propionát, 1,3,5-tris-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl) isokyanurát, 1,3,5-tris-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-mesitylen ; jako arylfosfit je vhodný například tris-(nonylfenyl) fosfit, tris-(2,4-diterc.butylfenyl) fosfit, tris[4-(1'-fenyl) ethylfenyl] fosfit.

Důležité je, aby materiál před konečným zpracováním obsahoval dostatečné množství fosfitického stabilizátoru.

K zabránění závad uvedených v úvodu je třeba dodržet vhodné zpracovatelské podmínky. Dodržení maximální teploty při vytlačování snižuje nebezpečí síťování i případné degradace polymeru, dodržení poměru dloužení 1 : 4 až 1 : 10 při teplotě 120 až 130 °C zabezpečuje požadovanou pevnost pásků a fólie. Zpracování fólie na pásy se děje známým způsobem, uvedeným v úvodu. Vynález osvětlí následující příklad, % v příkladě jsou hmotnostní.

#### Příklad

K výrobě orientovaných pásků byl použit kopolymer ethylen-propylen vyrobený polymerací v plynné fázi na nosičovém chromocenovém katalyzátoru. Obsahoval 0,8 % propylenové složky, index toku 0,54 g/10 min při zatížení 21 N a teplotě 190 °C (dle ČSN 640 861). Poměr indexů toku při zatíženích 211,8 a 21,2 N (hodnota MFR) činil 55. Materiál je dále značen (I). Obsah vinylových skupin, stanovený IČ spektroskopii, byl 0,02 %. Polymer byl aditivován na granulární lince stabilizačním systémem pentaerythryl-tetrakis-3-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)-propionát a

tris-(nonylphenyl) fosfit v množstvích 0,12 % každé z obou složek.

Materiál byl zpracován technologií tubulární fólie dloužené a stabilizované v celé šíři na lince firmy Lenzig s extruderem  $\varnothing$  90 mm, délky 24 D. Byly nastaveny následující parametry linky :  
Teploty pásem extruderu směrem od násypky k hlavě : 160 °C - 165 °C - 170 °C - 180 °C

Teploty pásem vytlačovací hlavy : 182 °C - 184 °C - 190 °C

Otáčky šneku : 48 min<sup>-1</sup>

Rychlost příváděcích a ohřívacích válců : 5,5 min<sup>-1</sup>

Rychlost dloužicích válců : 40 min<sup>-1</sup>

Rychlost stabilizačních válců : 39,5 min<sup>-1</sup>

Teplota dloužicích válců : 125 °C

Tloušťka primární fólie : 190  $\mu$ m

Tloušťka dloužené fólie : 25 - 30  $\mu$ m

Řezání a textilní zpracování pásků na rašlový úplet bylo provedeno na pletacích strojích firmy K.Mayer. Primární fólie z materiálu dle tohoto vynálezu byla prostá gelů a nedocházelo k žádným přetrhům při jejím dloužení.

Za uvedených podmínek nebyl materiál (II), specifikovaný dříve v textu, vůbec zpracovatelný pro vysoký obsah gelů v primární fólii, resultující v časté přetřhy dloužené primární fólie.

Srovnání mechanických vlastností pletené textilie, vyrobené z materiálů (I) a (III), je uvedeno v tabulce 2. Materiál (III) je blíže specifikován v předchozím textu.

Tabulka 2

|                   | 1 řetízek    |              | 7 řetízků    |              | 50 mm podél  |              |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                   | pevnost<br>N | tažnost<br>% | pevnost<br>N | tažnost<br>% | pevnost<br>N | tažnost<br>% |
| Materiál<br>(I)   | 65,1         | 46           | 331          | 39           | 109          | 116          |
| Materiál<br>(III) | 46,1         | 42           | 274          | 36           | 67,1         | 120          |

Je patrné, že bylo dosaženo vyšší pevnosti pletené textilie vyrobené z pásků z materiálu (I) dle vynálezu než u textilie z materiálu (III), dosud běžně používaného.

Výhodou způsobu výroby polyethylenových pásků dle tohoto vynálezu je možnost použití levnějšího kopolymeru ethylen-pro-

pylen připraveného jednodušší technologií. Polyethylenové pás-  
ky mají vyšší pevnost při zachování všech ostatních kvalitativ-  
ních požadavků, a navíc poskytují vyšší technologickou bezpeč-  
nost.

## P Ř E D M Ě T     V Y N Á L E Z U

Způsob výroby polyethylenových pásek a fólií monoaxiálně orientovaných z kopolymeru ethylenu s propylenem s obsahem propy-  
lenu 0,4 až 1,6 % hmotnostních, připraveného polymerací v plyn-  
né fázi na nosičovém katalyzátoru s organickou sloučeninou chro-  
mu typu chromocenu nebo diareenchromu, o indexu toku taveniny  
0,3 až 0,6 g/10 min. při 190°C s obsahem vinylových skupin men-  
ším než 0,05 % molárních a stabilizovaného směsí stéricky brá-  
něného fenolického antioxidantu a arylfosfitu v hmotnostním  
poměru 1 : 0,5 až 1,5 vytlačováním a dloužením, vyznačený tím,  
že se uvedený kopolymer vytlačuje na primární fólii při teplotě  
nižší než 230 °C a dloužení fólie nebo pásek v poměru 1 : 4 až  
1 : 10 se provádí při teplotě 120 až 130 °C.