



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223230

(11)

(B1)

[22] Přihlášeno 27 03 81

[21] (PV 2251-81)

[40] Zveřejněno 31 12 82

[45] Vydáno 15 03 86

{51} Int. Cl.³
C 08 L 29/14
B 29 C 29/00
C 08 F 16/38

[75]
Autor vynálezu

SVOBODA JIŘÍ ing., OTROKOVICE, SLÁDEČEK ANTONÍN,
ZVONÍČEK JOSEF ing., BAČÁK MILOŠ ing., ČERMÁK JAROSLAV,
HROŇKOVÁ DANUŠE, JELÍNEK OTTO ing., GOTTWALDOV, JERMAN PETR
ing., TEPLICE v Čechách, OBRDLÍKOVÁ HANA ing., OULEHLA ZDENĚK,
GOTTWALDOV, ŠÍPEK KAREL ing., TEPLICE v Čechách

[54] Způsob výroby měkčených polyvinylbutyralových fólií

1

2

Účelem vynálezu je zpracovat technologický odpad polyvinylbutyralových fólií z výroby vrstvených bezpečnostních skel na nový materiál odpovídající svými vlastnostmi materiálu z nepoužitých směsí a tím snížit spotřebu polyvinylbutyralu.

Bylo zjištěno, že tohoto účelu lze docílit vhodnou volbou polymeru ke zpracování. Podstatou vynalezeného způsobu je zpracování odpadu nebo čerstvého materiálu ve směsi s drceným odpadem ze směsí na bázi polyvinylbutyralu o původním alkalickém titru 40 až 80 ml 0,01 N HCl/100 g polymeru.

Vynález se týká výroby měkčených polyvinylbutyralových fólií vytlačováním taveniny směsi polymeru s obvyklými přísadami, zejména změkčovadly a stabilizátory, případně dalšími přísadami.

Polyvinylbutyralové fólie se používají jako mezivrstvy do vrstvených skel především pro okna motorových vozidel, ale i pro plochá skla ke stavebním aplikacím apod. Při výrobě všech typů vrstvených skel je třeba z fólií odřezávat dílce odpovídající vyráběným sklům, přitom odpadá značné množství materiálu ve formě odřezků. Jejich množství je největší právě při výrobě automobilových skel, neboť v tomto případě se vesměs používají tvary geometricky nepravidelné, oblé apod.

Odřezky se v současné době u výrobců a zpracovatelů polyvinylbutyralových fólií zčásti používají k výrobě barevných fólií především pro stavební skla, zčásti se po rozpuštění používají k výrobě polyvinylbutyralových laků a lepidel. Značná část odpadu pak je likvidována na skládkách nebo spalováním.

Důvodem, proč se tento opad dosud nepracovává na plnohodnotný materiál, je mimo jiné i skutečnost, že fólie, obsahující vedle polymerní obvyklé přísady, podléhají za podmínek opakovaného technologického zpracování do jisté míry tepelně hydrolytické degradaci. Degradaci napomáhá zejména nezbytná přítomnost změkčovadel esterového typu a jejím výsledkem jsou změny fyzikálně mechanických vlastností, které již nedovolují dosáhnout parametrů, které se vyžadují pro bezpečnostní skla vozidel.

Účelem vynálezu je proto nalézt směs polyvinylbutyralu s obvyklými přísadami, která by byla opětně zpracovatelná na fólie o parametrech odpovídajících fóliím z čerstvého materiálu.

K výrobě fólií pro vrstvená bezpečnostní skla používané polymery, označované jako polyvinylbutyral, jsou poměrně komplikované systémy obsahující ve svém polymerním řetězci vedle polyvinylbutyralu také zbytky polyvinylacetátu a polyvinylalkoholu z předchozích výrobních operací. Pro stabilitu takového polymerního systému při tepelném zpracování je velmi důležitá jeho alkalita. Spolu s účinky tepelných stabilizátorů retarduje hydrolytickou degradaci butyralových segmentů polymerního řetězce na polyvinylalkohol, případně až na volné acetátové radikály a alkylové sloučeniny, která je preferována za zvýšené teploty a v kyselém prostředí. Snaha výrobců polymerů vedla proto k nalezení postupů umožňujících přípravu polyvinylbutyralu s vyšší alkalitou nebo dokonce umožňující regulaci alkality i v průběhu přípravy fólií s přísadami tak, že s jistotou je neutralizována i kyselost používaných typů glykolesterových změkčovadel. Směs polyvinylalkoholu s přísadami a vyrobené fólie si pak udržují mírně alkalický charakter.

Alkalitu polyvinylbutyralu a následně hodnocených materiálů charakterizuje hodnota alkalického titru, která udává, kolik ml 0,01 N HCl je zapotřebí k neutralizaci 3% etanolového roztoku 100 g hodnoceného materiálu.

Bylo zjištěno, že k tepelně hydrolytické degradaci polyvinylbutyralu v podstatě nedochází tehdy, kdy alkalický titr opakovaně zpracovávaného materiálu neklesne pod 20 ml 0,01 N HCl/100 g. Toho lze dosáhnout postupem, jehož podstata spočívá v tom, že se k opětnému zpracování použije drtě z fólií, k jejichž výrobě bylo použito polyvinylbutyralu, jehož alkalický titr je vyšší než 40 ml 0,01 N HCl/100 g polymeru. S ohledem na dobrou zpracovatelnost a požadované fyzikálně mechanické a optické vlastnosti fólií a vrstveného skla, nejlépe v rozsahu 40 až 80 ml 0,01 N HCl/100 g polymeru. Dosud vyráběné polymery o alkalickém titru v rozmezí 10 až 300 ml 0,01 N HCl/100 gramů polymeru tento postup neumožňovaly a ani dodatečná regulace alkality v průběhu přípravy fólií nepřinášela žádoucí výsledky.

V praxi je výhodné zpracovávat s odpadními fóliemi část čerstvého polymeru a přísad, a to v množství 5 až 95 hmotnostních procent podle výskytu odpadu a jeho vlastností.

Kromě odolnosti proti tepelně hydrolytické degradaci vyžaduje opakované zpracovávání fólií, aby odpad byl dostatečně čistý a neobsahoval cizí příměsi. Důležitým předpokladem bylo využití polyvinylbutyralových fólií s nízkou lepivostí, které se zpracovávají bez práškování povrchu proti slepování. K mletí odpadu je výhodné použít drtiče s chlazenými pracovními částmi, které zabráňují slepování částic v důsledku nadměrného změkčení působením zvýšené teploty.

Podstatu vynálezu blíže objasňují následující příklady provedení.

Příklad 1

Ke zkouškám byl použit polyvinylbutyral obvyklé molekulové hmotnosti a strukturního uspořádání s alkalickým titrem 42 ml 0,01 N HCl/100 g polymeru.

Ze směsi

polyvinylbutyralu	71	hmot. dílů
glykolesterového změkčovadla	29	hmot. dílů
fenolického tepelného stabilizátoru	0,3	hmot. dílu
benzotriazolového světelného stabilizátoru	0,2	hmot. dílu

o výsledném alkalickém titru 32,5 ml 0,01 N HCl/100 g směsi byly obvyklým technologickým postupem vytlačováním připraveny polyvinylbutyralové fólie pro vrstvená bezpečnostní skla.

Odřezky, zbylé po nařezání fólií na požadované formáty, byly na gilotinové sekačce a nožovém drtiči rozmělněny na částice o velikosti 6 až 10 mm a ochlazený na normální teplotu. Alkalický titr drti byl stanoven 25 ml 0,01 N HCl/100 g drti.

Samotná drť a drť smíchaná s čerstvým materiálem ve zvoleném poměru byla obvyklým technologickým postupem opět zpra-

cována vytlačováním na fólie o tloušťce 0,4 milimetru.

V následující tabulce jsou uvedeny vlastnosti fólií vyrobených z čerstvého materiálu, z rozmělněného odpadu a směsi obou materiálů. Pro srovnání jsou v tabulce rovněž uvedeny výsledky s polyvinylbutyralem o výchozím alkalickém titru 28 ml 0,01 N HCl/100 g polymeru.

Alkalický titr použitého polymeru ml 0,01 N HCl/100 g	42	42	42	28	28	28
Podíl původních surovin % hmotnostních	100	50	0	100	50	0
Přídavek drti odpadu % hmotnostních	0	50	100	0	50	100
Alkalický titr zpracovávaného materiálu ml 0,01 N HCl/100 gramů	32,5	28,5	25	18	15	12
Vlastnosti fólií						
Mez pevnosti v tahu, MPa	23,5	24,6	24,3	22,8	20,4	18,6
Tažnost při přetržení %	265	262	261	265	278	309
Tavný index g/10 min.	4,4	4,2	4,4	4,5	5,0	5,4
Alkalický titr fólie ml 0,01 N HCl/100 g	25	24	23,5	12	8	5
Užitné vlastnosti vrstveného skla						
Odolnost proti nárazu ocelové kuličky	V	V	V	V	V	V
Odolnost proti záření	V	V	V	V	V	N
Odolnost proti vysoké teplotě	V	V	V	V	N	N
Světelná propustnost %	88,2	88,4	87,9	87,5	85,2	82,4

Poznámka: Písmenem „V“ je označen vyhovující výsledek zkoušky, písmenem „N“ nevyhovující.

Z tabulky je zřejmé, že vlastnosti fólií i vrstvených skel při zpracování odpadu s požadovaným alkalickým titrem jsou prakticky rovnocenné vlastnostem fólií a skel z čerstvého materiálu. Vlastnosti fólií a vrstvených skel s odpadem o nízkém alkalickém titru jsou nevyhovující.

Příklad 2

Obdobným postupem jako v příkladu 1 byly

ze směsi drti odpadu a čerstvého materiálu obvyklým technologickým postupem vytlačováním připraveny fólie o tloušťce 0,8 mm. Ve směsi byl v poměru přídavku odpadu zvýšen obsah tepelného stabilizátoru. Vlastnosti fólií a vrstvených skel uvádí následující tabulka:

Podíl původních surovin % hmotnostních	100	75	50
Přídavek drti odpadu % hmotnostních	0	25	50
Alkalický titr zpracovávaného materiálu ml 0,01 N HCl/100 gramů	32,5	31	28,5
Vlastnosti fólií			
Mez pevnosti v tahu, MPa	24,7	25,1	24,6
Tažnost při přetržení, %	225	261	258
Tavný index, g/10 min.	4,3	4,2	4,1
Alkalický titr fólie ml 0,01 N HCl/100 g	27,5	27,5	27
Užitné vlastnosti vrstveného skla			
Střední pádová výška, m	6,5	6,8	6,6
Odolnost proti záření	V	V	V
Odolnost proti vysoké teplotě	V	V	V
Světelná propustnost, %	88,5	88,3	88,0

Poznámka: Písmenem „V“ je označen vyhovující výsledek zkoušky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby měkčených polyvinylbutyralových fólií vytlačováním taveniny směsi polymeru s obvyklými přísadami, vyznačený tím, že se k vytlačování použije rozdrcený odpad z fólií vyrobených ze směsi na bázi polyvinylbutyralu, jehož alkalický titr byl 40 až 80 ml 0,1 N HCl/100 g.

2. Způsob výroby měkčených polyvinylbutyralových fólií podle bodu 1, vyznačený

tím, že se k vytlačování použije rozdrcený odpad z fólií vyrobených ze směsi na bázi polyvinylbutyralu, jehož alkalický titr byl 40 až 80 ml 0,1 N HCl/100 g v množství 5 až 95 % hmotnostních, s výhodou 20 až 60 procent hmotnostních, zbytek materiálu pak představuje čerstvý polymer a obvyklé přísady.