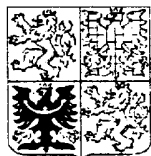


(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2206-89**

(22) Přihlášeno: **10. 04. 89**

(40) Zveřejněno: **12. 08. 92**
(Věstník č. 8/92)

(47) Uděleno: **03. 06. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **12. 08. 98**
(Věstník č. 8/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
B 32 B 27/30

(73) Majitel patentu:

BIOSTER, a.s., Veverská Bítýška, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Mazura Jiří ing. CSc., Brno, CZ;

Kotlík Josef ing., Brno, CZ;

Možíšek Maxmilián RNDr. CSc., Brno, CZ;

(74) Zástupce:

Ing. Miroslav Šimek, BIOSTER s.p.,

Veverská Bítýška, 66471;

(54) Název vynálezu:

**Lamináty plošných materiálů a způsob
jejich výroby**

(57) Anotace:

Lamináty plošných materiálů, zejména plastů, například polyolefinů, polyamidů, polyvinylchloridu, polyethylentereftalátu nebo polykarbonátu, derivátů celulózy, papíru, textilií, kovových fólií, například hliníkových, měděných nebo mosazných, popřípadě povrchově upravených nízkoeenergetickým plazmovým výbojem, obsahují dále alespoň jeden radiačně zesílený netavitelný polyolefin, vybraný ze skupiny látek, kterou tvoří polyethylen, polypropylen, chlorovaný polyethylen nebo chlorsulfonovaný polyethylen, samotný nebo ve směsi s polyvinylacetátem, nebo ethylenpropylenový kopolymer, kopolymery ethylenu a propylenu s ethylacetátem a s ethylvinylacetátem, nebo ethylenpropylenodienový terpolymer. Lamináty dále obsahují vytvrzené kaširovací lepidlo na bázi akrylátových nebo metakrylátových polymerů či kopolymerů a eventuálně též reaktivní ředidlo na bázi esterů kyseliny akrylové, promotor adheze, jako kyseliny akrylovou, a senzibilizátor radiačního sífování ze skupiny nenasycených esterů dikarboxylových kyselin, například diallylftalát, nebo nenasycených esterů trikarboxylových kyselin, například triallylkyanurát, popřípadě jejich rezidua. Lamináty se získávají postupem, při kterém sífování polymeru a vytvrzování kaširovacího lepidla probíhá současně v jediné operaci působením elektronů z urychlovače o

energii 100 až 500 keV a celkové dávce záření v rozmezí 10 až 500 kGy.

Lamináty plošných materiálů a způsob jejich výroby

Oblast techniky

5 Předmětem vynálezu jsou lamináty plošných materiálů, zejména polyolefinů, polyamidů, polyvinylchloridu, polyethylentereftalátu, polykarbonátu, derivátů celulózy, papíru, textilií, kovových fólií, především hliníkových, měděných nebo mosazných, popřípadě plošných materiálů, upravených na jedné nebo obou stranách nízkoenergetickým plazmovým výbojem, zejména
10 korónou, a způsob jejich výroby, zahrnující pojení fólií radiačně zesíťovatelného polymeru nebo kopolymeru pomocí radiačně vytvrditelného kaširovacího lepidla.

Dosavadní stav techniky

15 Aplikovaný výzkum v oblasti polymerní radiační chemie je ve světě veden od počátku 50. let. Účinek záření na polymerní systémy se projevuje síťováním, to je tvorbou příčných vazeb mezi molekulami, degradací, to je štěpením vazeb v řetězcích, změnou obsahu a typu dvojných vazeb a tvorbou nízkomolekulárních produktů. Rozsah i relativní zastoupení jednotlivých typů reakcí
20 závisí obecně na molekulární i nadmolekulární struktuře ozařovaných polymerů a na podmínkách ozařování, jako je dávka a dávková rychlost, teplota, okolní atmosféra a přítomnost aditiv.

Síťování a degradace probíhají prakticky vždy zároveň vedle sebe, podle povahy polymeru a podmínek však může jeden nebo druhý proces značně převažovat. Polymery typu $-CH_2-CHR-$,
25 počínaje polyethylenem, přednostně síťují. Existuje celá řada aditiv, která síťování senzibilizují a posunují křivku závislosti stupně zesíťování na dávce až o několik desítek kGy směrem k nižším dávkám.

Síťování patří k metodám zlepšování zejména tepelných a mechanických vlastností polymerů a je založeno na vytvoření sítě příčných vazeb mezi makromolekulami polymerů. Praktický význam síťování je dán skutečností, že poměrně malá, ale selektivní chemická, změna polymeru
30 vede ke značným změnám fyzikálních vlastností.

Síťování plastů, především polyethylenu, se využívá v obalovém průmyslu a v elektrotechnickém průmyslu. Firma Grace (USP 3 022 543 /1962/; Lowry R. D., Baird W. G., Modern Packaging /5/, 121 /1960/) a firma Du Pont vyrábějí tepelně smrštitelné fólie z polyethylenu, v SSSR se
35 vyrábí fólie Termoplen-2 (Perepjolkin V. P. a kol., Plast. Massy /6/, 13 /1982/) pro balení minerálních hnojiv. Jako příklad v elektrotechnickém průmyslu lze uvést izolační pásy Irrathene firmy General Electric Co., radiačně zesíťované izolace kabelů a kabelové spojky tepelně smrštitelné a opatřené vrstvou pájky a tavitelného polymeru, vyráběné firmou Raychem.
40

Jako hlavní přednost elektroizolací, zhotovených ze zesíťovaného polyolefinu, převážně polyethylenu, je vždy uváděna zvýšená teplotní odolnost nebo lépe tvarová stabilita, při teplotách
45 značně převyšujících teplotu tání základního polymeru.

Lamináty plastových fólií s dalšími materiály, například kovovými fóliemi a papírem, připravené pomocí klasických lepidel, se používají především v obalovém průmyslu. Lamináty radiačně upravených plastů průmyslově aplikovala počátkem 70. let firma Compagnie francaise de raffi-
nage (Guimon G., Radiat. Phys. Chem. 14, 841 /1979/) podle licence firmy Dow Chemical Co..
50 Pomocí urychlovače elektronů je ozařován práškový polyethylen dávkou 7 až 10 kGy nebo práškový polypropylen dávkou 3 až 5 kGy na vzduchu a po ozáření smísen s roztokem kyseliny akrylové v extruderu. Takto roubovaný polyethylen byl zpracován na fólie a laminován s vyhřátou hliníkovou fólií. Získají se lamináty pro použití v potravinářském průmyslu. Radiačního vytvrzování kaširovacího lepidla využívá firma King Seeley-Therros (Caterino R. F., Rad.

Curing 5 /4/, 19 /1978/) pro přípravu vícevrstevných laminátů, zejména na bázi papíru, hliníku a polyethylenu. Získané lamináty slouží jako dekorační a reflexní obaly. Tento způsob je využíván zejména proto, že kaširování i vícevrstevných laminátů lze provádět v jediném ozařovacím kroku. Díky vlastnostem bezrozpuštědlového pojiva, jeho naroubování a povrchu plastových či papírových substrátů se dosahuje vynikající adheze při nízkých nánosech pojiva.

Klasické lamináty polyolefinů jsou nevýhodné pro použití, u kterého se vyžaduje vyšší tepelná odolnost a vyšší pevnost než mají výchozí materiály, popřípadě ve spojení s dalšími speciálními vlastnostmi, jako je nepropustnost pro plyny nebo agresivní chemikálie. Dosud používané lamináty polyolefinů s lepidlem vytvrzeným elektronovým svazkem nejsou dostatečně zesítené, takže nedochází k výraznému zvýšení tepelné odolnosti a pevnosti laminátu. Cílem vynálezu je tyto nedostatky odstranit.

Také známý způsob přípravy klasických laminátů z radiačně zesítené plastové fólie je nevýhodný, neboť je nutné připravit zvlášť radiačně zesíťovanou fólii a zvlášť provádět laminaci. Dalším cílem vynálezu je odstranit i tuto nevýhodu a připravit laminát, u kterého dochází v jednom kroku k zesíťování polymeru a k vytvrzení kaširovacího lepidla.

20 Podstata vynálezu

Vytčených cílů bylo dosaženo a předmětem vynálezu se stávají lamináty plošných materiálů, zejména polyolefinů, polyamidů, polyvinylchloridu, polyethylentereftalátu, polykarbonátu, derivátů celulózy, papíru, textilií, kovových fólií, především hliníkových, měděných nebo mosazných, popřípadě plošných materiálů upravených na jedné nebo obou stranách nízkoenergetickým plazmovým výbojem, zejména korónou, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že tyto lamináty obsahují alespoň jeden radiačně zesíťovaný netavitelný polymer, vybraný ze skupiny látek, kterou tvoří polyethylen, chlorovaný polyethylen, polypropylen, kterýkoliv z uvedených polymerů ve směsi s polyvinylacetátem, ethylenpropylenový kopolymer, kopolymery ethylenu a propylenu s ethylacetátem a s ethylvinylacetátem a ethylenpropylenodienový terpolymer, a radiačně vytvrzené kaširovací lepidlo na bázi akrylátových nebo metakrylátových polymerů nebo kopolymerů, například akrylovaných polyuretanů a/nebo akrylovaných akrylátových pryskyřic.

Ve výhodném řešení obsahuje radiačně vytvrzené kaširovací lepidlo reaktivní ředidlo na bázi esterů kyseliny akrylové a popřípadě promotor adheze, jako kyselinu akrylovou, a senzibilizátor radiačního síťování ze skupiny nenasycených esterů dikarboxylových kyselin, například diallyl-ftalát, nebo nenasycených esterů trikarboxylových kyselin, například triallylkyanurát, popřípadě jejich rezidua.

Způsob výroby těchto laminátů plošných materiálů, zahrnující pojení fólií radiačně zesíťovaného polymeru nebo kopolymeru pomocí radiačně vytvrditelného kaširovacího lepidla, spočívá podle vynálezu v tom, že síťování polymeru a vytvrzování kaširovacího lepidla probíhá současně v jediné operaci působením elektronů, vystupujících z urychlovače o energii 100 až 500 keV a celkové dávce záření v rozmezí 10 až 500 kGy.

Významnou předností vynálezu je příprava laminátů zesíťovaných polymerů s vysokou mechanickou pevností a zvýšenou tepelnou odolností, přičemž k zesíťování polymeru a k vytvrzení kaširovacího lepidla dochází v jednom kroku. Takto získané lamináty zesíťovaných polymerů jsou odolné proti tečení za vyšších teplot a za tlaku a tím jsou také odolné proti tvorbě trhlin za napětí. Těchto vlastností lze s výhodou využít v obalovém a elektrotechnickém průmyslu. Výběr vhodného zesíťovaného plastu je dán oblastí použití.

V elektrotechnickém průmyslu lze s výhodou použít laminátů zesíťovaného polyethylenu nebo polypropylenu s hliníkovou fólií pro výrobu elektricky stíněných kabelů ve sdělovací technice. Při výrobě těchto kabelů se svazky žil ovíjejí laminátem, který slouží jako stínění před rušivými signály a zároveň jako izolace. Kabely se dále zalévají polyethylenem o teplotě 200 až 230 °C, při které nelze ani krátkodobě použít laminát nezesíťovaného polyethylenu nebo polypropylenu, neboť dochází k tečení polyolefinu a k poškození laminátu za tvorby trhlin.

V obalovém průmyslu jsou lamináty podle vynálezu zvláště vhodné pro přípravu tvarově a tepelně stabilních obalů s vysokými bariérovými vlastnostmi. Vícevrstvé lamináty typu síťovaný polymer-hliník-síťovaný polymer jsou vhodné pro přípravu tub na balení léčiv a potravin, které lze podrobit parní sterilizaci. Použití v obalovém průmyslu je velmi široké, vedle tepelné odolnosti obalů lze využít i jejich dobré mrazuvzdornosti a dále dobré potiskovatelnosti plastových povrchů, získané ozářením. Výhodné jsou lamináty typu textilie-hliník-zesíťený plast pro balení, odolávající agresivním plynům a chemikáliím.

Ve stavebním průmyslu lze použít s výhodou těchto laminátů jako tepelné a elektrické stínění staveb.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Na odvíjenou 140 µm silnou pigmentovou fólii z rozvětveného polyethylenu šířky 60 cm se působí korónovým výbojem při proudu 200 mA a na takto upravený povrch se nanese 3,0 až 3,5 g.m⁻² kaširovacího lepidla o složení:

95 hm. dílů akrylovaného polyuretanu o mol. hmotnosti 4000,
5 hm. dílů kyseliny akrylové.

Nanášení se provádí způsobem nepřímého hlubotisku na válcovém nanášecím zařízení. Na kaširovací stanici se k fólii z rozvětveného polyethylenu přikaširuje hliníková fólie tloušťky 40 µm a materiál se vystaví proudu elektronů o energii 200 keV z urychlovače elektronů, přičemž dávka dosahuje 30 kGy. Takto vzniklý materiál se stejným způsobem, jak je uvedeno výše, přikaširuje ze strany hliníku k 50 µm silné fólii z ethylenpropylenového kopolymeru s 35 % polypropylenu. Materiál se dále vystavuje ze strany polyethylenu proudu elektronů o energii 220 keV dávkou 50 kGy.

Vznikne laminát o pěti vrstvách. Výše uvedeným způsobem je dosaženo zesíťované struktury fólie z rozvětveného polyethylenu a ethylenpropylenového kopolymeru s obsahem nerozpustného podílu 20 až 40 % a úplného vytvrzení lepidla.

Příklad 2

Na biaxiálně orientovanou polypropylenovou fólii tloušťky 20 µm, odvíjenou z role, se průběžně působí korónovým výbojem při proudu 280 mA a na upravenou stranu se nanese 2 až 3 g.m⁻² kaširovacího lepidla o teplotě 40 °C a složení:

90 hm. dílů akrylovaného akrylátu o mol. hmotnosti 3800,
8 hm. dílů tripropylenglykoldiakrylátu,
1 hm. díl diallylftalátu,

1 hm. díl triallylkyanurátu,

s využitím válcového nanášecího zařízení. Na kaširovací stanici se přikaširuje na vnitřní straně korónou upravená 50 μm silná fólie, vyrobená z lineárního polyethylenu. Materiál se následně ozařuje elektrony o energii 220 keV z urychlovače elektronů v proudu dusíku, přičemž dávka dosahuje 25 kGy. Ve vzniklém třívrstevném laminátu je dosaženo zesítnění struktury fólie z lineárního polyethylenu s průměrným obsahem nerozpustného podílu cca 10 % a úplného vytvrzení kaširovacího lepidla.

Příklad 3

Na fólii tloušťky 20 μm , připravenou z polyethylenvinylacetátu s obsahem vinylacetátu 13 %, se nanese 2 až 3 g.m^{-2} kaširovacího lepidla, složeného ze 100 hm. dílů akrylovaného polyuretanu o mol. hmotnosti 4000 na laboratorním nanášecím zařízení. Na stejném zařízení se fólie pomocí válce přikaširuje ke 20 μm silné mosazné fólii. Materiál se následně ozařuje v proudu dusíku postupně průchodem pod urychlovačem elektronů při energii elektronů 150 keV dávkou 400 kGy. Ve vzniklém třívrstevném laminátu je dosaženo zesítnění struktury fólie s obsahem nerozpustného podílu 67 % a úplného vytvrzení kaširovacího lepidla.

Příklad 4

Na 20 μm silnou fólii z polyamidu 6 se průběžně působí korónovým výbojem při proudu 280 mA. Na upravenou stranu se s využitím zařízení nepřímého nánosu nanese kaširovací lepidlo o složení:

90 hm. dílů směsi akrylovaných akrylátů o mol. hmotnostech 3500 a 5200 v poměru 1:1,
10 hm. dílů hexandioldiakrylátu.

Na kaširovací stanici se přikaširuje 35 μm silná fólie z chlorovaného polyethylenu s vnitřní stranou, upravenou pomocí koróny. Materiál se následně ozařuje elektrony o energii 200 keV z urychlovače elektronů dávkou 100 kGy. Vzniká třívrstvý laminát a výše uvedeným způsobem je dosaženo zesíťované struktury chlorované polyethylenové fólie s obsahem nerozpustného podílu 42 % a úplného vytvrzení lepidla.

Příklad 5

Na fólii z kopolymeru ethylen-propylen tloušťky 15 μm , odvíjenou z role, se průběžně působí korónovým výbojem při proudu 280 mA a na upravenou stranu se nanese 2 až 3 g.m^{-2} kaširovacího lepidla s promotorem adheze o složení:

90 hm. dílů akrylovaného polyuretanu o mol. hmotnosti 4000,
5 hm. dílů kyseliny akrylové,
5 hm. dílů N-vinylpyrrolidonu.

Na kaširovací stolici se systémem nepřímého hlubotisku provede nanesení lepidla a k fólii z kopolymeru ethylen - propylen se přikaširuje hliníková fólie tloušťky 10 μm . Materiál se vystaví proudu elektronů o energii 180 keV z urychlovače, přičemž dávka dosahuje 50 kGy.

Vznikne laminát o třech vrstvách s úplně vytvrzeným lepidlem a obsahem nerozpustného podílu 12 % v ethylen-propylenovém kopolymeru.

Příklad 6

5 Na fólii tloušťky 120 μm , připravenou z chlorovaného rozvětveného polyethylenu šířky 60 cm, se působí korónovým výbojem při proudu 200 mA a na takto upravený povrch se nanese 3 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ kaširovacího lepidla o složení:

94 hm. dílů alifatického akrylovaného polyuretanu o mol. hmotnosti 3800,
 10 5 hm. dílů kyseliny akrylové,
 1 hm. díl triallylkyanurátu.

Na kaširovací stanici se přikaširuje korónou upravená polyvinylchloridová fólie o tloušťce 200 μm . Materiál se následně ozařuje dávkou 80 kGy ze strany chlorovaného polyethylenu
 15 elektrony o energii 180 keV z urychlovače.

Ve vzniklém třívrstvě laminátu je dosaženo zesíťované struktury s nerozpustným podílem vyšším než 50 % a úplného vytvrzení kaširovacího lepidla.

20

Příklad 7

Na odvíjenou fólii z chlorsulfonovaného polyethylenu tloušťky 50 μm se působí korónovým výbojem při proudu 200 mA a na takto upravený povrch se nanese 5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ kaširovacího lepidla,
 25 složeného z

85 hm. dílů akrylovaného akrylátu o mol. hmotnosti 3800,
 10 hm. dílů hexandioldiakrylátu,
 5 hm. dílů tripropylenglykoldiakrylátu.

30

Na kaširovací stanici se přikaširuje 60 cm široký pás netkané textilie z rozvětveného polyethylenu o plošné hmotnosti 140 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Materiál se následně ozařuje elektrony o energii 220 keV z urychlovače elektronů v proudu dusíku ze strany netkané textilie, přičemž dávka dosahuje 100 kGy.

35

Ve vzniklém třívrstvě laminátu je dosaženo zesíťované struktury fólie z chlorsulfonovaného polyethylenu s průměrným obsahem nerozpustné fáze cca 58 % a také netkané textilie s nerozpustností cca 45 % při úplném vytvrzení kaširovacího lepidla.

40

Příklad 8

Na fólii z kopolymeru propylen-ethylacetát tloušťky 50 μm se působí korónovým výbojem při proudu 200 mA a na takto upravený povrch se nanese válcovým nanášecím zařízením 2 až
 45 3 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ kaširovacího lepidla o složení

85 hm. dílů alifatického akrylovaného polyuretanu o mol. hmotnosti 4000,
 15 hm. dílů 1,6-hexandioldiakrylátu.

50

Nanášení se provádí technikou nepřímého hlubotisku.

Na kaširovací stanici se k fólii uvedeného kopolymeru přikaširuje 60 cm široký pás papíru o gramáži 90 g.m^{-2} a materiál se vystaví ze strany fólie proudu elektronů o energii 180 keV z urychlovače, přičemž dávka dosahuje 30 kGy.

- 5 Takto vzniklý laminát o třech vrstvách má zesíťovanou strukturu fólie z kopolymeru propylen - ethylacetát s obsahem nerozpustného podílu cca 20 % a úplně vytvrzené lepidlo.

Příklad 9

- 10 Na fólii z kopolymeru ethylen-ethylvinylacetát tloušťky $50 \mu\text{m}$ se působí korónovým výbojem při proudu 280 mA a na upravenou stranu se válcovým zařízením nanese 3 až 4 g.m^{-2} kaširovacího lepidla s promotorem adheze o složení:

- 15 90 hm. dílů akrylovaného akrylátu o mol. hmotnosti 3800,
6 hm. dílů kyseliny akrylové,
4 hm. díly trimethylpropanakrylátu.

- 20 Na kaširovací stanici se následně přikaširuje $50 \mu\text{m}$ měděná fólie. Materiál se ozařuje ze strany plastické fólie elektrony o energii 180 keV z urychlovače dávkou 80 kGy.

Ve vzniklém třívrstevném laminátu je dosaženo zesíťované struktury fólie z ethylenvinylacetátového kopolymeru s průměrným obsahem nerozpustného podílu vyšším než 40 % a úplného vytvrzení kaširovacího lepidla.

25

Příklad 10

- 30 Na fólii tloušťky $30 \mu\text{m}$, připravenou z ethylenpropylendienového kopolymeru, se nanese 2 až 3 g.m^{-2} kaširovacího lepidla, složeného z

- 90 hm. dílů akrylovaného polyuretanu o mol. hmotnosti 4000,
8 hm. dílů trimethylpropantriakrylátu,
2 hm. dílů diallylftalátu.

35

Na stejném zařízení se fólie přikaširuje k předem korónou upravené polyesterové fólii o tloušťce $10 \mu\text{m}$. Materiál se následně ozařuje urychlovačem elektronů při energii elektronů 150 keV dávkou 100 kGy.

- 40 Ve vzniklém třívrstevném laminátu je dosaženo zesíťované struktury fólie z ethylenpropylendienového s obsahem nerozpustného podílu 28 % a úplného vytvrzení kaširovacího lepidla.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Lamináty plošných materiálů, zejména polyolefinů, polyamidů, polyvinylchloridu, polyethylentereftalátu, polykarbonátu, derivátů celulózy, papíru, textilií, kovových fólií, především hliníkových, měděných nebo mosazných, popřípadě plošných materiálů, upravených na jedné nebo obou stranách nízkoeenergetickým plazmovým výbojem, zejména korónou, **v y z n a ě u -**
10 **j í c í s e t í m**, že obsahují alespoň jeden radiačně zesíťovaný netavitelný polymer, vybraný ze skupiny látek, kterou tvoří polyethylen, chlorovaný polyethylen, chlórsulfonovaný polyethylen, polypropylen, kterýkoliv z uvedených polymerů ve směsi s polyvinylacetátem, ethylenpropylenový kopolymer, kopolymery ethylenu a propylenu s ethylacetátem a s ethylvinyl-
15 akrylátových nebo metakrylátových polymerů nebo kopolymerů, například akrylovaných polyuretanů a/nebo akrylovaných akrylátových pryskyřic.

20

2. Lamináty podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahují reaktivní ředidlo na bázi esterů kyseliny akrylové.

3. Lamináty podle nároků 1 a 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahují promotor adheze, jako kyselinu akrylovou.

25

4. Lamináty podle nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahují senzibilizátor radiačního síťování ze skupiny nenasycených esterů dikarboxylových kyselin, například diallyl-ftalát, nebo nenasycených trikarboxylových kyselin, například triallylkyanurát, popřípadě jejich rezidua.

30

5. Způsob výroby laminátů podle nároků 1 až 4, zahrnující pojení fólií radiačně zesíťovatelného polymeru nebo kopolymeru pomocí radiačně vytvrditelného kaširovacího lepidla, **v y -**
z n a ě u j í c í s e t í m, že síťování polymeru a vytvrzování kaširovacího lepidla probíhá
současně v jediné operaci za působení elektronů, vystupujících z urychlovače o energii 100 až
500 keV a celkové dávce záření v rozmezí 10 až 500 kGy.

35

Konec dokumentu

40