

CO8P MY 14



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45742

39 b⁴, 47/19

Kl. 39 b, 22/06

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Karl Ziegler

Mülheim — Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wyrobu błon i podobnych artykułów

Patent trwa od dnia 1 sierpnia 1959 r.

Pierwszeństwo: 6 sierpnia 1958 r. (Włochy)

Wynalazek dotyczy ulepszonych sposobu wytwarzania błon, arkuszy, taśm itp. z polipropylenu zawierającego co najmniej 70% izotaktycznego polipropylenu o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i optycznych.

Jak wiadomo rozciąganie błon z krystalicznego polipropylenu w dwóch kierunkach nie jest łatwe, ponieważ drugie rozciąganie (to znaczy rozciąganie poprzeczne, następujące po pierwszym rozciąganiu wzdłużnym) zawsze wpływa ujemnie na kierunek pierwszego rozciągania wzdłużnego. To szkodliwe zjawisko jest w przybliżeniu liniową funkcją wzrostu drugiego rozciągania. Jeśli z drugiej strony, drugie rozciąganie błony zatrzyma się w punkcie, w którym zachodzi w przybliżeniu równowaga między mechanicznymi właściwościami w obydwóch kierunkach, błona jest istotnie nieco mocniejsza od błony nie rozciągniętej, lecz jednocześnie

wskutek powstawania miejscowych rozciągnięć w różnych punktach błony, błona ma skazy i jest nieestetyczna.

W celu rozwiązania tych problemów, które napotyka się przy rozciąganiu błon proponowano już liczne odmiany sposobów.

Jeden z tych sposobów proponuje stosowanie jednej lub kilku operacji walcowania pod ciśnieniem w trakcie tworzenia się błony. Jakkolwiek sposób ten daje produkty o zadowalających właściwościach jednak związany jest z uciążliwym i skomplikowanym procesem walcowania. Wskutek tych technicznych trudności, sposób ten nie jest łatwy w stosowaniu na wielką skalę.

Inny sposób sugeruje wprowadzenie odpowiedniego plastyfikatora lub środków spęczniających do masy polimeru przed wytłaczaniem lub przed rozciąganiem; prowadzi to jednak do

powstawania błon o właściwościach szkodliwie zmienionych, wskutek czego błony te nie mogą być użytkowane do niektórych celów, np. jako opakowanie środków żywnościowych. Sposób ten jest również uciążliwy wskutek dodatkowej przerwy, w czasie której usuwa się większość plastifikatora lub środka spęczniającego za pomocą rozpuszczalników lub odparowania. Oczywiście ta przerwa jest nie tylko niekorzystna z punktu widzenia ekonomicznego, lecz i technicznie jest trudna i ryzykowna.

Jeszcze inny sposób proponuje rozpuścić polimer w rozpuszczalnikach i z roztworu tego odlewać błony. Z powodu obecności rozpuszczalnika sposób ten przedstawia takie same niedogodności, jak sposób polegający na dodawaniu plastifikatora lub środka spęczniającego.

Przedmiotem wynalazku jest wytwarzanie z polipropylenu o zawartości co najmniej 70% izotaktycznego polipropylenu — błon o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i optycznych w sposób stosunkowo wolny od trudności technicznych i pozbawiony ryzykownych operacji, na które napotyka się przy stosowaniu rozpuszczalników lub plastifikatorów.

Stwierdzono, że przez odpowiednie dobranie właściwości wyjściowego polimeru, temperatur rozciągania i stosunków rozciągania można przez dwukierunkowe rozciąganie otrzymywać błony o bardzo dobrych mechanicznych i optycznych właściwościach.

W sposobie według wynalazku jako surowiec stosuje się polipropylen o zawartości powyżej 70% izotaktycznego polipropylenu, korzystnie o zawartości 85–98% izotaktycznego polipropylenu, a pozostałą część stanowią polimery bezpostaciowo i /albo (stereoblokowe). „Izotaktyczny” jest swoistym terminem obecnie szeroko stosowanym w tej dziedzinie i oznaczonym przez G. Natta, patrz np. *Journal of Polymer Science* Vol XVI, wydanie nr 82, kwiecień 1955 r. str. 143–154).

Szczególnie nadają się do tego celu polimery o lepkości istotnej 1,5–6 (mierzonej w tetralinie w temperaturze 135° C), zwłaszcza o lepkości istotnej 2,5–4.

W stadium wytłaczania (1 stadium) polimer tłoczy się przez prostą szczelinę wytłaczarki w temperaturach 200–350° C w zależności od lepkości właściwej polimeru. Grubość wytłaczanego arkusza powinna przewyższać 100 mikronów. Gorący wytłaczany arkusz gwałtownie oziębia się do temperatury nie wyższej od 90° C, korzystnie nie wyższej od 60° C (2 stadium —

chłodzenia). Dokonuje się tego zanurzając arkusz w kąpeli spęczniającej lub przez oziębianie na obrotowym bębnie zaopatrzonym w płaszczy z regulowaniem krążącej cieczy oziębiającej. Rozumie się, że ze względu na tłoczony arkusz, stadium to nie powinno wpływać na przezroczystość produktu.

Pierwsze rozciąganie (3 stadium) można prowadzić albo w podłużnym albo w poprzecznym kierunku pod warunkiem przestrzegania stosunku rozciągania 1 : 2 — 1 : 16, korzystnie 1 : 3,5 — 1 : 9. Korzystne jest również prowadzenie tego stadium w temperaturze 50–170° C, najkorzystniej w temperaturze 100–140° C.

Drugie rozciąganie (4 stadium) prowadzi się w kierunku prostym do kierunku pierwszego rozciągania, przestrzegając stosunek rozciągania 1 : 3 — 1 : 20, korzystnie 1 : 5 — 1 : 12. Stadium to należy prowadzić w temperaturze 50–170° C, korzystnie w 100–140° C.

Wytworzoną w opisany sposób błonę poddaje się termicznemu utrwalaniu w celu uniknięcia nadmiernego kurczenia się.

W tym stadium błonę utrzymuje się w temperaturze 50–150° C, korzystnie w 80–130° C. Jednakże dla specjalnego użytku, np. w produkcji kurczących się od gorąca błon służących jako opakowanie, temperatura termicznego utrwalania może być niższa i w przypadku krańcowym, można całe to stadium wyeliminować.

Jeżeli chodzi o kolejność w jakiej rozciąga się błonę, to korzystne jest z wielu względów rozciąganie najpierw wzdłuż. Przy stosowaniu bowiem najpierw urządzeń do rozciągania wzdłużnego szerokość walców i wskutek tego rozmiar samego urządzenia jest zmniejszony do minimum, przez co zmniejszają się koszty tego urządzenia. Jeśli natomiast rozciąganie wzdłużne błony prowadzi się na końcu, błonę trzeba ściągać poprzecznie, przez co zmniejsza się korzystne wyniki początkowego poprzecznego rozciągania.

Rozciąganie wzdłużne można prowadzić różnymi sposobami, na przykład za pomocą urządzenia posiadającego jeden układ napędowy walców o małej szybkości obrotowej i drugi układ napędowy walców o dużej szybkości obrotowej, przy czym szybkość obydwóch układów reguluje się tak, ażeby stosunek rozciągania wynosił od 1 : 2 do 1 : 16.

Poprzeczne rozciąganie prowadzi się za pomocą znanych urządzeń, na przykład w urządzeniu o ruchomym łańcuchu, zaopatrzonym w uchwyty, które błonę obejmują z obu boków

i stopniowo odchylają bieg w stosunku do głównej osi błony, wskutek czego błona zostaje poddana stopniowemu postępującemu rozciąganiu w poprzecznym kierunku, zgodnie ze stosunkiem rozciągania wyznaczonym przez stosunek szerokości błony przy wejściu, do szerokości błony przy wyjściu z urządzenia.

Obydwa urządzenia powinny być ogrzewane za pomocą gorącej cieczy, grzejnikiem elektrycznym itd. w celu utrzymywania stałej temperatury w trakcie całego procesu rozciągania. Temperatura ta jest na ogół funkcją lepkości, grubości, szybkości rozciągania i stosunku rozciągania w dwóch kierunkach błony. Dalej operacje w obydwóch kierunkach prowadzi się zawsze według uprzednio ustalonych stosunków, które nigdy nie odpowiadają granicznemu rozciąganiu arkusza.

Jest rzeczą oczywistą, że zamiast pojedynczego rozciągania w każdym z dwóch kierunków można prowadzić rozciąganie w obu kierunkach przez dzielenie rozciągania wzdłuż na kilka wzrastających stopni rozciągania poprzecznego. Chociaż taki proces wymaga więcej urządzeń, korzystny jest jednak z punktu widzenia ułatwienia (na podstawie szybkości biegu, grubości i całości stosunków rozciągania błony) zdolności do obróbki i wskutek tego wytwarzania produktu o żądanych właściwościach mechanicznych.

Stadium termicznego utrwalania na ogół prowadzi się w urządzeniu typu używanego do poprzecznego rozciągania, które posiada zamiast uchwytów przy rozszerzającym się torze, uchwyty występujące prawie równoległe do toru. W ten sposób zapobiega się kurczeniu błony w kierunku poprzecznym, podczas gdy unika się kurczenia w kierunku wzdłużnym przez wywieranie naprężenia na błonę przez urządzenia, które poprzedzają urządzenie do utrwalania.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek, nie ograniczając jednak jego zakresu.

Przykład I. Polimer propylenowy zawierający 96% polimeru izotaktycznego o lepkości istotnej 3 (wszystkie lepkości mierzono w tetralinie w temperaturze 135°C) wytłacza się w wytłaczarce o 0,5 mm szczelinie, w której temperatura śruby oraz dyszy nie przekracza 300°C. Wytłoczoną błonę przed rozciąganiem o grubości 0,240 mm oziębia się w kąpeli wodnej o temperaturze 30°C i umieszcza w odległości około 4 cm od głowicy wytłaczarki. Błonę tę przepuszcza się następnie przez urządzenie do rozciągania wzdłużnego, z szybkością wejścio-

wą 5 m i z szybkością wyjściową 17,5 m na minutę, osiągając stosunek rozciągania wzdłuż 1 : 3,5.

Po opuszczeniu powolnych walców, błonę podgrzewa się najpierw na bębnie utrzymującym temperaturę 90°C, przez stykanie się z około 3/4 części obwodu bębna, po czym przeprowadza się ją pod dwoma promiennikami opornikowymi (w sumie 3 KW) znajdującymi się w odległości 3 cm od powierzchni błony, rozciągając ją przy tym wzdłuż.

Przed wejściem do urządzenia do rozciągania poprzecznego, błonę opuszczającą szybkie walce podgrzewa się, najpierw prowadząc ją pomiędzy dwoma ogrzewającymi płytami (każda po 4 KW) umieszczonymi powyżej i poniżej błony w odległości 10 cm od ich powierzchni. Następnie wprowadza się błonę do urządzenia do rozciągania poprzecznego o uchwytach przewodniczych urządzonych tak, żeby osiągnąć stosunek rozciągania poprzecznego 1 : 10 i podczas rozciągania błonę ogrzewa się za pomocą płyt ogrzewających o temperaturze powierzchniowej 300°C, umieszczonych w odległości 15 cm powyżej i poniżej błony.

Następnie błonę utrzuwa się termicznie w urządzeniu zaopatrzonym w prowadnicę z uchwytami ogrzewającą za pomocą płyt o temperaturze powierzchniowej 230°C, umieszczonych powyżej i poniżej błony w odległości 15 cm.

Otrzymana jako końcowy produkt błona posiada grubość 8 mikronów i następujące właściwości mechaniczne (oznaczone w tym i w następnych przykładach według ASTM D 882—54 P).

W kierunku podłużnym: wytrzymałość na rozciąganie —

10 kg/mm²

wydłużenie przy zerwaniu 75%,

w kierunku poprzecznym: wytrzymałość na rozciąganie —

30 kg/mm²

wydłużenie przy zerwaniu 15%,

odporność na rozdzielanie: 10—20 g na 1/1000 cala grubości (oznaczone metodą Elmendorf'a), kurczenie się po 1/2 godzinie w temperaturze 100°C : 5%.

Zarówno przezroczystość jak jednolita grubość błony są bardzo dobre. Należy podkreślić, że uzyskiwana według tego jak i następnych przykładów końcowa grubość błony jest większa od teoretycznej wartości odpowiadającej grubości nierozciąganej błony podzielonej przez grubość produktu otrzymanego przez podwójne

rozciągania. Ta różnica związana jest głównie z kurczeniem się błony w szerokości podczas rozciągania wzdłuż.

Przykład II. Polimer propylenowy o lepkości istotnej 2,8 tłoczy się w urządzeniu opisanym w poprzednim przykładzie, w temperaturze nie wyższej od 280°C. Następnie arkusz przechodzi na walec obrotowy o szybkości 2 m/minutę o temperaturze 90°C. Otrzymuje się arkusz o grubości 600 mikronów, który podgrzewa się do temperatury 90°C tak, jak w poprzednim przykładzie. Następnie rozciąga się go w kierunku podłużnym, osiągając stosunek rozciągania 1 : 4,5 podczas ogrzewania przez oporniki (w sumie 3 KW), w odległości 1 cm od powierzchni błony. Tak otrzymaną błonę znowu podgrzewa się jak w poprzednim przykładzie, po czym rozciąga się ją poprzecznie, osiągając stosunek rozciągania 1 : 12, przy ogrzewaniu płytami o temperaturze 280°C. Następnie błonę utrzuca się termicznie pomiędzy dwoma płytami promiennika o temperaturze 200°C.

Końcowa błona ma grubość 12 mikronów i posiada bardzo dobrą przezroczystość oraz odznacza się następującymi mechanicznymi właściwościami:

w kierunku podłużnym: wytrzymałość na rozciąganie —

12 km/mm²

wydłużenie przy zerwaniu 110%

w kierunku poprzecznym: wytrzymałość na rozciąganie —

40 kg/mm²

wydłużenie przy zerwaniu 10%

Odporność na rozdzielanie: 8–15 g na 1/1000 cala (oznacza według metody Elmendorfa)

kurczenie się po 1/2 godzinie w temperaturze 100°C : 6%.

Przykład III. Polimer propylenowy o lepkości istotnej 3,5 tłoczy się jak w przykładzie I, otrzymując arkusz o grubości 500 mikronów. Warunki oziębiania wytworzonej błony takie same jak w przykładzie I, to jest w kąpielii wodnej w temperaturze 30°C. Arkusz ten rozciąga się w kierunku poprzecznym osiągając stosunek rozciągania 1 : 7, podczas ogrzewania go tak, jak w przykładzie I stosując płyty o temperaturze 300°C. Po podgrzewaniu prowadzi się go na walec o temperaturze 120°C, po czym rozciąga się go w kierunku podłużnym, osiągając stosunek rozciągania 1 : 5. Podczas tego rozciągania arkusz ogrzewa się opornikami (3 KW), umieszczonymi w odległości 2 cm od

błony. Następnie błonę stabilizuje się termicznie za pomocą płyt o temperaturze powierzchni 250°C.

Końcowa błona o grubości 15 mikronów posiada następujące właściwości:

w kierunku podłużnym: wytrzymałość na rozciąganie —

18 kg/mm²

wydłużenie przy zerwaniu — 22 %

w kierunku poprzecznym: wytrzymałość na rozciąganie —

20 kg/mm²

wydłużenie przy zerwaniu — 85%

odporność na rozdzielanie: 15–30 g na 1/1000 cala grubości (oznaczona według metody Elmendorfa)

kurczenie się po 1/2 godzinnym ogrzewaniu w temperaturze 100°C — 3%.

Przykład IV. Polimer propylenowy o lepkości istotnej 3,5 wytłacza się w urządzeniu opisanym w przykładzie I w temperaturze nie przewyższającej 250°C, otrzymując błonę o grubości 500 mikronów. Warunki oziębiania wytworzonej błony takie same jak w przykładzie I, tj. w kąpielii wodnej o temperaturze 30°C. Tę błonę rozciąga się w kierunku podłużnym (stosunek rozciągania 1 : 3) w urządzeniu opisanym również w przykładzie I, w takich samych jak podane w nim warunkach termicznych. Następnie rozciąga się błonę w kierunku poprzecznym w warunkach podanych w przykładzie I, przy stosunku rozciągania poprzecznego 1 : 9. Po opuszczeniu urządzenia do rozciągania poprzecznego błona przechodzi inne urządzenie do rozciągania podłużnego, różniące się od pierwszego tylko szerszymi walcami.

W urządzeniu tym błona zostaje poddana drugiemu rozciąganiu podłużnemu, w takich samych warunkach termicznych i takim samym stosunku rozciągania (1 : 3) jak przy pierwszym rozciąganiu podłużnym. W sumie błona ta została poddana rozciąganiu podłużnemu (1 : 9), lecz w dwóch stadiach po 1 : 3 i występującym między tymi stadiami stadium rozciągania poprzecznego. Błona po wyjściu z drugiego urządzenia do rozciągania wzdłużnego posiada grubość 10 mikronów i ma następujące właściwości:

w kierunku podłużnym: wytrzymałość na rozciąganie —

30 kg/mm²

wydłużenie przy zerwaniu — 25%

w kierunku poprzecznym: wytrzymałość na rozciąganie —

15 kg/mm²

wydłużenie przy zerwaniu — 35%

odporność na rozzdzieranie: 20—30 g na 1/1000
cala grubości (oznaczona metodą Elmendorf'a)

kurczenie się po 1/2 godzinie w temperaturze
100° C —

w kierunku podłużnym — 4%

w kierunku poprzecznym — 0%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania błon i podobnych artykułów przemysłowych o bardzo dobrych właściwościach optycznych i mechanicznych, przez wytłaczanie i rozciąganie stopionych syntetycznych wysokich polimerów propyleny, znamienny tym, że polimer propylenowy, zawierający co najmniej 70% izotaktycznego polipropylenu wytłacza się w temperaturze 200—350° C, w celu wytworzenia błony o grubości powyżej 100 mikronów i gwałtownie oziębia tę błonę do temperatury nie

przekraczającej 90° C, po czym rozciąga tę błonę w kierunku wzdłużnym przy całkowitym stosunku rozciągania 1 : 2 — 1 : 16, korzystnie 1 : 3,5 — 1 : 9, a następnie rozciąga w kierunku prostopadłym do poprzedniego kierunku rozciągania przy całkowitym stosunku rozciągania 1 : 3 — 1 : 20, korzystnie 1 : 5 — 1 : 12, w temperaturze 50—170° C, najkorzystniej w temperaturze 100—140° C, a otrzymaną błonę poddaje ewentualnie termicznemu utrwalaniu w temperaturze 50—150° C w celu zapobiegnięcia kurczeniu się błony.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że co najmniej razem jedno stadium rozciągania prowadzi się w stadiach wzrastających.

Montecatini Società
Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica
Karl Ziegler

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy