



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 17.X.1966 (P 116 927)

Pierwszeństwo: 01.XI.1965 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 10.XII.1968

Kl.

396^y 27/00
~~39-b, 22/06~~

396^y, 27/00

MKP C 08 f 27/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Kurt Thinius, dr Lothar Dimter, inż.
Wolfgang Heinze

Właściciel patentu: Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób polepszania właściwości adhezyjnych powierzchni wyrobów z tworzyw poliolefinowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu polepszenia właściwości adhezyjnych powierzchni wyrobów z tworzyw poliolefinowych, zwłaszcza folii z polietylenu, w odniesieniu do środków klejących, farb drukarskich i innych elementów wiążących, nie należących do tworzyw poliolefinowych.

Powierzchnia wyrobów z produktów polimeryzacji olefin, mająca charakter parafinowy, zwłaszcza wyrobów z różnych gatunków polietylenu dających się wytworzyć za pomocą różnych układów katalizatorów, umożliwia wprawdzie zgrzewanie z innymi wyrobami z poliolefin, jednak utrudnia lub nawet wyklucza możliwość trwałego połączenia z powierzchniami innych substancji polimerycznych, zwłaszcza posiadających grupy polarne.

Stosowano dotychczas znany z technologii powłok ochronnych dla metali proces piaskowania również do wstępnego przygotowania powierzchni uformowanych tworzyw poliolefinowych, przy czym oczywiście występowały również znane wady tej technologii. Uzyskany tym sposobem wynik w celu polepszenia przyczepności środków klejących, farb drukarskich lub warstw pośrednich dla zespolenia poliolefin z wyrobami z innych, obcych budową polimerów, można osiągnąć również działaniem na powierzchnię poliolefin rozpuszczalnikami organicznymi. Ten sposób wstępnej obróbki ma jednak wadę, polegającą na tym, że skutek działania jest względnie krótki i ustaje

2

po 48 godzinach, oraz że konieczność użycia gorących kąpieli rozpuszczalnika może wywołać zniekształcenie uformowanych wyrobów.

Istnieją również możliwości zmiany polarności powierzchni uformowanych tworzyw poliolefinowych na drodze przekształcenia określonego ugrupowania atomów mikrocząsteczki zwłaszcza grupy metylowej, w $=CH-OH$, $=C=O$, $-CH=CH-$ albo karboksylową.

Znana jest duża liczba odmian zasadniczego przekształcenia, polegającego na utlenieniu. Wykorzystuje się również znany fakt, że działaniem wysokich temperatur lub wyładowań elektrycznych można wytworzyć na powierzchni uformowanego tworzywa poliolefinowego grupy polarne. Należy tu wspomnieć sposoby działania płomieniem według Kreidl'a i Kritschever'a jak również sposób Traver'a, stanowiący kombinację działania płomieniami i wyładowaniami elektrycznymi. Poza tym znane są sposoby modyfikacji powierzchni tego rodzaju uformowanych tworzyw na drodze wszelkiego rodzaju reakcji z innymi substancjami, przy czym możliwe są również kombinacje z promieniami nadfioletowymi, ewentualnie z dodatkami środków uczulających, jak benzofenon. Proponowano również w celu zmiany właściwości powierzchniowych w kierunku polepszenia właściwości adhezyjnych względem środków klejących, farb drukarskich i warstw łączących — stosowanie promieni bogatych w energię.

Znane są ponadto liczne propozycje, aby folie polietylenowe po wytłaczaniu i dalszej obróbce zanurzać w roztworach lub zawiesinach, wytworzonych z różnych związków zarówno nieorganicznych jak organicznych, również z kopolimerów etylenu z polarnymi monomerami winylu, i w ten sposób uczynić je na pewien czas bardziej podatnymi na wchłanianie barwników i farb drukarskich.

Wszystkie te sposoby mają wspólną cechę polegającą na tym, że trzeba je po wytworzeniu wyrobów przeprowadzać w osobnych, niezależnych od procesu wytwórczego, technologicznych procesach jednostkowych, oraz że w każdym przypadku wymagają one dodatkowych urządzeń technologicznych. Mimo tych kosztownych sposobów nie zawsze zapewnione jest trwałe zwiększenie przyczepności środków klejących lub farb drukarskich i innych.

W szczególnym wypadku dotyczącym polepszenia podatności do drukowania nie wyklucza się w znanych metodach konieczności stosowania specyficznego środka wiążącego w farbách drukarskich, dostosowanego do niepolarności poliolefin.

Cel wynalazku wynika z faktu, że dotychczasowy stan techniki wymaga znacznych nakładów technologicznych, nie gwarantując w każdym wypadku długotrwałego skutku.

Zadaniem wynalazku jest ukształtowanie odpowiednich właściwości powierzchniowych wyrobów z poliolefin, zwłaszcza z polietylenu, już podczas procesu przetwórczego.

Według wynalazku wykonuje się to na drodze wprowadzenia do poliolefin, przede wszystkim do polietylenu, przed lub w czasie procesu przetwórczego, niskocząsteczkowych substancji posiadających polarne ugrupowanie atomów znajdujące się na końcu cząsteczki z dłuższym łańcuchem olefinowym, przy czym dawkowanie musi być tak dobrane, aby utrzymać jednorodność uformowanego tworzywa poliolefinowego.

W sposobie według wynalazku stosuje się produkty kondensacji tlenku etylenu z alkoholami alifatycznymi zawierającymi powyżej sześciu atomów węgla w cząsteczce lub produkty kondensacji tlenku etylenu z fenolami, albo mieszaniny obu tych rodzajów związków, wykazujące obecność polarnych grup atomów na końcu cząsteczki, w ilościach od 0,2 do 2%-ów wagowych w przeliczeniu na poliolefinę.

Wpływ na własności adhezyjne przez wymienionych etoksy-pochodnych alkoholi alifatycznych lub eterów alkiloarylopoliglikolowe można najlepiej stwierdzić na drodze pomiaru kąta granicznego kropli wody naniesionej na powierzchnię uformowanego tworzywa polietylenowego. Z obniżenia tego kąta można wyciągać wnioski co do orientacji polarnych grup końcowych tych produktów kondensacji w uformowanym tworzywie polietylenowym względnie na jego powierzchni. Podczas gdy kąt graniczny dla wody znajdującej się na powierzchni folii polietylenowej, którą wytworzono bez żadnego dodatku lub nie poddano żadnym wyżej wspomnianym dodatkowym zabiegom, wynosi 90–95°, dodatek polarnych substancji według

wynalazku powoduje obniżenie tego kąta do 70–66°, lub prowadzi do całkowitego rozpostarcia się wody.

Dodanie opisanych produktów kondensacji do poliolefin odbywa się w znany sposób, na przykład bezpośrednio po przereagowaniu wsadu polimeryzacyjnego, przed przeprowadzeniem go w postać granulatu, na drodze domieszania za pomocą znanych urządzeń lub w czasie plastyfikacji surowego granulatu na walcach albo w wytłaczarce, przy czym stosuje się temperatury 110–150°C. Dawka winna się mieścić w granicach 0,2 do 2%.

Wyroby z tworzywa poliolefinowego wytworzone znaną techniką wtrysku względnie wytłaczania z tak przygotowanych proszków lub granulatów wykazują polepszone własności adhezyjne powierzchni. Efekt ten nie wymaga w przeciwieństwie do dotychczasowych sposobów żadnej dodatkowej mechanicznej lub chemicznej obróbki, związanej ze znacznym nakładem aparaturowym. Na wytworzone wyroby można nałożyć trwałe farby drukarskie znajdujące się w handlu.

Zmieniające się spoiwa farb drukarskich, wytworzone na przykład na bazie bawełny kolodionowej z mieszaniną kalafonii i estrów kwasu maleinowego lub poliakrylanami względnie polimetykrylanami jako dodatkami polepszającymi przyczepność i połysk, albo na bazie polimerów zawierających chlor lub też na bazie poliamidów wytworzonych z dimerów lub trimerów nienasyconych kwasów tłuszczowych i alifatycznych dwuamin, wymagają odpowiedniej regulacji przyczepności druku w zależności od zastosowania wyrobu z tworzywa poliolefinowego.

Do badania przyczepności służą przede wszystkim metody oceny polegające na odporności na drapanie paznokciem, szczotkowaniu szczotką z dederonu, a przede wszystkim na przechodzeniu farby drukarskiej na nałożoną na zadrukowane miejsce taśmę klejącą. Nieoczekiwanie okazało się, że na folii polietylenowej, którą wytworzono według wynalazku z dodatkiem 0,5% handlowej etoksy-pochodnej alkoholu alifatycznego zawierającego powyżej dwunastu atomów węgla w cząsteczce lub eteru alkiloarylopoliglikolowego, znaną techniką, w postaci folii płaskiej lub rękawowej, handlowa kauczukowa farba drukarska lub farba wytworzona na wyżej wspomnianej bazie poliamidowej ma taką dobrą przyczepność że nałożona taśma nie powoduje po zdjęciu żadnego uszkodzenia druku.

Uważana dotychczas za konieczną dodatkową obróbką folii, z polietylenu ze środkiem poślizgowym na bazie węglowodorów lub długołańcuchowych amidów kwasów tłuszczowych, na przykład za pomocą utleniających płomieni lub wyładowań elektrycznych, również nie jest konieczna przy stosowaniu sposobu według wynalazku.

Poza tym stwierdzono, że na skutek dodatku etoksy-pochodnych alkoholi alifatycznych względnie eteru alkiloarylopoliglikolowego własności adhezyjne uformowanych tworzyw poliolefinowych znacznie polepszają się również w odniesieniu do środków klejących. Środki klejące wytworzone

na bazie poliamidów lub poliakrylanów albo polimetakrylanów, ewentualnie z dodatkiem kwasów olefinokarboksylowych, wykazują przyczepność do tych przekształconych na polarne powierzchni wystarczającą dla wielu wymogów i w ten sposób umożliwiają sklejanie powierzchni polietylenowych ze sobą względnie z innymi polarnymi, uformowanymi tworzywami sztucznymi, na przykład z poliamidami lub z kopolimerami chlorku winylu z monomerami posiadającymi grupy estrowe. Stwierdzono również, że na drodze przystosowania samych środków klejących, na przykład przez wprowadzenie składników reaktywnych z grupami —OH, możliwe jest dalsze zwiększanie trwałości sklejan.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób polepszania właściwości adhezyjnych powierzchni wyrobów z tworzyw poliolefinowych, zwłaszcza polietylenu, względem farb drukarskich lub środków klejących przez wytworzenie polarnych grup na powierzchni tworzyw, **znamienny tym**, że przed lub w czasie przetwarzania do poliolefin dodaje się produkty kondensacji tlenku etylenu z alkoholami zawierającymi powyżej sześciu atomów węgla w cząsteczce lub tlenku etylenu z fenolami albo mieszaniny obu tych rodzajów związków, wykazujące obecność polarnych grup atomów na końcu cząsteczki, w ilościach od 0,2 do 2% wagowych w przeliczeniu na poliolefinę.