



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 594 ✓

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 07 82
(21) (PV 5126-82)

(51) Int. Cl.³ B 65 D 65/38,
C 08 L 23/12

(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 01 02 87

(75)
Autor vynálezu POSPÍŠIL LADISLAV RNDr., BRNO,
VAŠKO MILAN ing. CSc.,
MAJLING JÁN ing., BRATISLAVA,
STUBLEY ZDENĚK, BRNO

(54) Způsob výroby laminovaných obalových materiálů

Vynález se týká způsobu výroby laminovaných obalových materiálů extruzním nanášením degradovaných pigmentovaných polyolefinů na papíry a lepenky. Nanáší se směs degradovaného polypropylenu a nízkohustotního polyetylenů s indexem toku 20 až 40 g/min. obsahující 3 až 20 hmotnostních % tepelně upravených anorganických pigmentů stabilizátory a zpracovatelské přísady na nebělené sulfátové papíry a pigmenty. Tím se dosáhne vysoké bělosti a pevnosti laminovaného obalového materiálu.

Vynález se týká výroby laminovaných obalových materiálů extruzním nanášením směsí polyolefinů na papíry a kartony.

Nejběžnějším obalovým prostředkem jsou papíry a kartony. Jejich předností jsou hlavně dobré mechanické vlastnosti a nízká cena, nevýhodou naopak bariérové vlastnosti, odolnost proti plísním a podobně. Rovněž plasty mají své přednosti, čímž jsou míněny především bariérové vlastnosti, elasticita, tepelná svařitelnost, ale i nedostatky, například zhoršená potiskovatelnost, obtížná spojovatelnost lepením a vyšší cena. Je tedy zřejmé, že kombinací papíru či kartonu a plastů lze vytvořit obalový materiál vysokých užitných vlastností. Nejobvyklejšími kombinacemi jsou kombinace plast - papír a plast - papír - kovová folie.

Nejčastější technologií výroby laminovaných materiálů je extruzní vytlačování, jehož charakteristické rysy jsou: relativně vysoké pracovní teploty taveniny a to až 320 °C, vysoká pracovní rychlost (podkladový materiál se pohybuje rychlostí až 600 m/min) a to, že polymerní tavenina je podélně dloužena za toku, tedy situace podobná jako při výrobě syntetických vláken.

V současné době je pro technologii extruzního nanášení nejrozšířenější použití nízkohustotního polyetylenu (LDPE). Vedle něho se používá i polypropylen, jehož výhody jsou ve srovnání s polyetylenem následující: vyšší tuhost, tvrdost, odolnost filmu proti otěru, lepší odolnost proti zvýšeným teplotám, lepší odolnost proti tukům a olejům, zvláště za vyšších teplot, lepší bariéra proti vodním parám, lepší bariéra proti plynům a aromatickým látkám, nižší objemová hmotnost

(oproti LDPE asi o 2,5 %) a tudíž možnost pokrýt úměrně větší plochu, lepší odolnost proti chemikáliím.

Nevýhody jsou: Zhoršená potiskovatelnost, náročnější podmínky při tepelném svařování, čímž je míněn požadavek vyšších teplot a užšího intervalu použitých teplot, náročnější technologie při extruzním nanášení a vyšší cena.

Při výrobě laminovaných obalových materiálů se vychází z bělených papírů a kartonů, na které se nanáší extruzním nanášením nepigmentované polyolefiny s vysokým indexem toku. Z estetických a hygienických důvodů nebylo možno používat nebělené sulfátové papíry a kartony, které mají vůči běleným řadu předností. Mají totiž vyšší mechanickou pevnost než bělené papíry a lepenky, takže lze používat tenčí podložky. Mimoto jsou levnější, protože při jejich výrobě odpadá technologie bělení, což je výrobní operace, při které dochází k velkému znečištění odpadních vod. Z důvodů ochrany životního prostředí je ve velké většině výrobních závodů produkce bělených papírů a kartonů limitovaná.

Cílem vynálezu je vyřešení výroby laminovaných obalových materiálů z nebělených sulfátových papírů a kartonů a polypropylenu.

Aby bylo možno použít nebělenou podložku, musí obsahovat polyolefinový film bílé pigmenty s dostatečnou krycí mohutností. Anorganické pigmenty a plniva však zhoršují zpracovatelskou stabilitu taveniny polyolefinu, čímž je míněn rozklad polyolefinů, projevující se vznikem trhlin v nanášeném filmu. Z literatury je znám pigmentovaný plněný polyetylen pro extruzní nanášení, u polypropylenu se však tento problém nepodařilo dosud vyřešit vzhledem k poruchám, které vznikají při extruzním nanášení polypropylenu, pulsaci při dloužení, která způsobuje podélnou a příčnou nerovnoměrnost nánosu polymeru, zužování taveniny a hlavně trhání filmu.

Předmětem vynálezu je ^{zde} výroba laminovaných obalových materiálů extruzním nanášením směsi pigmentovaných polyolefinů na papíry a kartony, při kterém se ^{všechny} nanáší směs degradovaného polypropylenu s indexem toku 20 až 40 g/10 minut (ČSN 64 08 61, podmínka 12), obsahující 3 až 20 hmotnostních % tepelně upravených anorganických pigmentů jako kysličníku titaničitého, kysličníku zinečnatého nebo uhličitanu vápenatého, kaolinu či

jejich směsí, stabilizátory a zpracovatelské přísady na nebělené sulfátové papíry a kartony.

Při postupu dle tohoto vynálezu se využívají nebělené sulfátové papíry a kartony s vysokou pevností, takže i laminovaný obalový materiál má vyšší pevnost, případně lze snížit hmotnost podložky ve srovnání s bělenými papíry a kartony.

Použitím plněného a pigmentovaného polypropylenu se dosáhne zlepšení celkového vzhledu zušlechťených papírů a kartonů, protože povrch polyolefinu je matnější a působí přírodnějším dojmem. Dosáhne se lepší potiskovatelnosti polypropylenového povrchu a zlepšení adheze polypropylenového filmu k celulozové podložce i ke kovům. Zvýšení polárnosti povrchu usnadňuje použití lepidel pro spojování laminovaných obalových materiálů a zlepšuje se i svařitelnost polyolefinu s jinými materiály. Dosáhne se vyšší stupeň úpravy povrchu při koronovém výboji.

Podle druhu použitého pigmentu lze měnit bariérové vlastnosti laminovaných obalových materiálů jako je propustnost pro vodní páru, kyslík a jiné plyny a to jejich zvyšováním nebo snižováním. Taktéž se dá vhodným způsobem upravovat frikční koeficient povrchu pigmentovaných a plněných polyolefinů.

K výrobě laminovaných obalových materiálů dle tohoto vynálezu se používají odbourané modifikované typy polypropylenu. Příprava přírodních, to je nepigmentovaných či neplněných typů je popsána v československých i zahraničních patentových spisech, jako například v AO 210 738, US 1 348 836, Brit. 992 388 či japonském patentu 5 2138 539.

Pigmenty a plniva se obvykle používají ve formě koncentráту těchto látek v nízkohustotním polyetylenу, které jsou ve formě granulátu či aglomerátu a obsahují obvykle 30 až 70 % hmotnostní dílů anorganické složky.

Pigmenty či plniva mohou rovněž být obsaženy v jedné či obou složkách použitých při přípravě nanášecího typu polypropylenu podle uvedených patentových spisů.

Základním problémem při extruzním nanášení pigmentovaných či plněných typů polypropylenu je možnost práce v takové oblasti teplot a pobytových dob materiálu ve stroji, kdy ještě nedochází k hluboké degradaci polymeru (projevující se vznikem plyných

zplodin degradace a z toho plynoucími trhlinami ve filmu) a zároveň teplota nanášeného materiálu je dostatečná k dokonalému zakotvení nanášeného materiálu na podložku. Tohoto lze dosáhnout vhodným složením stabilizačního systému, tepelnou úpravou pigmentů či plniv a samozřejmě kombinací obou postupů.

Vhodnými prostředky pro zvýšení adheze nanášeného polymeru k podložce jsou rovněž použití dobře adherujícího polymeru k jeho modifikaci, jak je popsáno například v japonském patentovém spise 5 2138 539 či úprava povrchu laminovaného papíru či kartonu koronovým výbojem anebo adhezivním přednátěrem.

Složky stabilizačního systému, nutné k dosažení výše uvedené vysoké zpracovatelské stability mohou být obsaženy v polymeru, v koncentrátu anorganické látky či v obou. Stabilizační systémy pro extruzní nanášení směsi polypropylenů modifikovaných anorganickým pigmentem či plnivem je nutno stabilizovat synergickou směsí fenolických stabilizátorů, fosfitových stabilizátorů, epoxidových stabilizátorů a sekundárních sirných antioxidantů.

Tepelnou úpravou pigmentů a plniv, prováděnou těsně před jejich smícháním s polypropylenem se zabrání nepříznivým účinkům plniva na polypropylenový film, zejména tvoření bublin, což vede k trhání clony taveniny. Jako pigmenty jsou použitelné především kysličník titaničitý, kysličník zinečnatý, uhličitán vápenatý a případně i hořečnatý, kaolin nebo směsi těchto plniv a pigmentů. Tato plniva mají mít průměrnou velikost částic menší než $10\ \mu\text{m}$, s výhodou okolo $1\ \mu\text{m}$ a měla by být hydrofobizována známými způsoby, aby se dosáhlo dobrého spojení mezi částicemi pigmentů a polypropylenem.

Vhodné složení stabilizačního systému, tepelná úprava pigmentů či plniv nebo jejich kombinací lze získat materiály, které je pak možno extenzně nanášet na papír či karton při rychlosti podložky až $300\ \text{m/minutu}$ a nánosech od $20\ \text{g/m}^2$, přičemž nános má dobrou adhezi k podložce, je prostý trhlin a defektů a je podélně i příčně rovnoměrný, přičemž se dosahuje rovnoměrná dispergace pigmentu anebo plniva nánosů polyolefinu, což se projevuje rovnoměrností pigmentace povrchu.

Příklad 1

233 594

Směs polyolefinů byla připravena podle Brit. pat. 992 388. K její přípravě bylo použito 80 hmot. dílů polypropylenu o IT 38 g/10 minut a 20 hmot. dílů nízkohustotního polyetylenů o IT 7 g/10 minut (ČSN 64 0861, podmínka 4). Výsledný IT směsi byl 33 g/10 minut (ČSN 64 0861, podmínka 12). Směs byla stabilizována 0,15 hmot. díly fenolického stabilizátoru (2,6-ditercbutyl p-krezol) a aditivována 0,1 hmot. díly stearátu vápenatého. Ke granulátu výše uvedené směsi byl přidán granulovaný koncentrát TiO_2 v nízkohustotním polyetylenů s obsahem 60 hmot. dílů TiO_2 , 95 hmot. dílů granulátu směsi polyolefinů a 5 hmot. dílů koncentráту TiO_2 bylo smíšeno v kuželovém mísiči a vloženo do násypky extruderu.

Na pás neběleného sulfátového papíru o plošné hmotnosti 60 g/m^2 , pohybujícího se rychlostí 60 m/min byla extruzně nanášena směs polyolefinů a pigmentového koncentráту.

Nanášení taveniny této směsi bylo prováděno na extruzním nanášecím zařízení s průměrem šneku 114,4 mm a poměrem délka/průměru šneku = 28/1 při teplotě taveniny v trubici 290°C , šířce štěrbin 0,5 mm a vzdušné mezeře 12 cm.

Povrch papíru byl předupraven korónovým výbojem o intenzitě 0,8 mA. Film taveniny se spojuje s pásem papíru před styčnou linkou laminovací jednotky, ve které se papír zalisovává tlakem 400 kPa, následně ochladí přechodem přes chladicí válec s chromovaným lesklým povrchem.

Za uvedených podmínek docházelo ke vzniku trhlin ve filmu taveniny a vyrobený materiál byl prakticky nepoužitelný.

Příklad 2

Směs polyolefinů byla připravena podle čs. AO 210 738. Obsahovala 80 hmot. dílů polypropylenu a 20 hmot. dílů nízkohustotního polyetylenů a její IT byl 35 g/10 minut (ČSN 64 0861, podmínka 12). Směs byla stabilizována 0,15 hmot. díly fenolického stabilizátoru (2,6-ditercbutyl p-krezol), 0,12 hmot. díly sirného sekundárního antioxidantu (distearylthiodipropionát) a 0,15 hmot. díly fosfitového stabilizátoru (tetrakis-(2,4-di-terc butylfenyl)-4,4'-difenylylendifosfonit) a aditivována 0,04 hmot. díly stearátu

vápenatého. Ke granulátu výše uvedené směsi byl přidán granulovaný koncentrát TiO_2 v nízkohustotním polyetylenu s obsahem 60 hm. dílů TiO_2 , který byl předtím tepelně opraven 95 hm. dílů granulátu směsi polyolefinů a 5 hm. dílů koncentráту TiO_2 bylo smíseno v kuželovém mísiči a vloženo do násypky extruderu.

Na pás neběleného sulfátového papíru o plošné hmotnosti 60 g/m^2 , pohybujícího se rychlostí 80 m/minutu byla extruzně nanášena směs polyolefinů a pigmentového koncentráту.

Nanášení taveniny této směsi bylo prováděno za podmínek uvedených v příkladu 1.

Za daných podmínek nanášení bylo dosaženo rovnoměrného nánosu v podélném i příčném směru. Nános měl dostatečnou přilnavost k podložce a byl prostý trhlin. Plošná hmotnost nánosu byla 30 g/m^2 . Dispergace pigmentu ve filmu byla rovnoměrná bez shluků.

Příklad 3

Byla použita směs polyolefinů stejná jako v příkladu 2, mající i stejné složení stabilizačního systému. Ke granulátu této směsi byl přidán granulovaný koncentrát ZnO v nízkohustotním polyetylenu s obsahem 60 hm. dílů ZnO a granulovaný koncentrát CaCO_3 v nízkohustotním polyetylenu s obsahem 60 hmotnostních dílů CaCO_3 . Oba koncentráty anorganických látek byly před smísením s granulátem směsi polyolefinů tepelně upraveny.

90 hmotnostních dílů granulátu směsi polyolefinů, 5 hmotnostních dílů koncentráту ZnO a 5 hmotnostních dílů koncentráту CaCO_3 bylo smíseno v kuželovém mísiči a vloženo do násypky extruderu.

Na pás neběleného sulfátového papíru o plošné hmotnosti 60 g/m^2 , pohybujícího se rychlostí 50 m/minutu byla extruzně nanášena výše uvedená směs granulátů.

Nanášení taveniny této směsi bylo prováděno za podmínek uvedených v příkladu 1.

Za daných podmínek nanášení bylo dosaženo rovnoměrného nánosu v podélném i příčném směru. Nános měl dostatečnou přilnavost k podložce a byl prostý trhlin. Plošná hmotnost nánosu byla 36 g/m^2 .

Bylo postupováno obdobně jako v příkladu 3, avšak s tím rozdílem, že byl použit koncentrát TiO_2 stejný jako v příkladu 2. Před smísením s granulátem polyolefinů byly koncentráty anorganických sloučenin tepelně upraveny.

Nanášení taveniny směsi granulátů bylo prováděno za podmínek uvedených v příkladu 1.

Za daných podmínek nanášení bylo dosaženo rovnoměrného nánosu v podélném i příčném směru. Nános měl dostatečnou přilnavost k podložce a byl prostý trhlin. Plošná hmotnost nánosu byla 32 g/m^2 .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

233 594

Způsob výroby laminovaných obalových materiálů extruzním nanášením degradovaných pigmentovaných polyolefinů na papíry a kartony vyznačený tím, že se nanáší směs degradovaného polypropylenu a nízkohustotního polyetyleny s indexem toku 20 až 40 g/10 min obsahující 3 až 20⁹⁰ hmotností tepelně upravených anorganických pigmentů jako kysličníku titaničitého, kysličníku zinečnatého, uhličitanu vápenatého, kaolinu či jejich směsí, stabilizátory a zpracovatelské přísady na nebělené sulfátové papíry a kartony.