

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156732 B

(21) Patentansøgning nr.: 3755/82

(51) Int.Cl.⁴

D 01 F 1/02

C 08 K 5/00

(22) Indleveringsdag: 20 aug 1982

(24) Løbedag: 16 dec 1981

(41) Alm. tilgængelig: 20 aug 1982

(44) Fremlagt: 25 sep 1989

(86) International ansøgning nr.: PCT/US81/01674

(86) International indleveringsdag: 16 dec 1981

(85) Videreførelsesdag: 20 aug 1982

(30) Prioritet: 22 dec 1980 US 219200

(71) Ansøger: The B.F. *Goodrich Company; Dept. 0015 - WHB-6; 500 South Main Street; Akron; Ohio 44318, US

(72) Opfinder: George *Kletecka; US

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af splitbånd

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 2956306, 3441575, 4097452, 4190571, 4190624
4207228

(57) Sammendrag:

3755-82

Splitfoliebånd fremstilles ved at ekstrudere en polyolefin i form af et ark ind i et kølvandsbad, opspalte arket i bånd, efter at det er udtaget fra vandbadet, og strække båndene, efterhånden som de fremføres gennem en ovn. Ifølge opfindelsen sættes til polyolefinen en kombination af en hindret phenolisk antioxidant og en 2-keto-diazacycloalkan-UV-stabilisator i tilstrækkelig mængde til at nedbringe vandmedrivningen og forbedre polyolefinens behandlingsstabilitet.

DK 156732 B

0

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af splitbånd under anvendelse af polymerharpikser, hvilke bånd derpå væves til tekstiler, der kan anvendes til fremstilling af industrisække eller tæppebagbe-
5 klædninger. Fremgangsmåder til fremstilling af splitfoliebånd omfatter typisk extrusion af en polymersammensætning ved en smeltetemperatur på ca. 260°C i form af et ark nedad i et kølevandsbad, der holdes ved ca. 38°C ; opsplitting af det extruderede ark, der er ca. 76,2 cm bredt og ca. 127 μm tykt, i smalle
10 bånd med en bredde på ca. 1,27 til 12,7 mm ved hjælp af en række skarpe barberblade, efter at arket er trukket ud af vandbadet, overføring af båndene til en ovn ved ca. 177°C og strækning af båndene til en tykkelse på ca. 50,8 μm , medens de er i ovnen, til dannelse af splitfoliebånd.

15 Der består et særligt problem med hensyn til medrivning af vand, når polymerfolien kommer frem fra vandbadet. Efterhånden som folien trækkes opefter fra vandbadet, dannes en konstant mur af vand på folien umiddelbart over vandbadets overflade i form af en vandfilm, som bevæger sig
20 langsomt op langs folien, efterhånden som foliefremføringshastigheden forøges. Når man kommer op på en vis kritisk hastighed, kan denne mur af vand eller vandfilm ikke længere bevæge sig opad, men brydes. Dette sker, når vandvæggen er ca. 2,5 cm over vandbadets overflade, og resultatet
25 heraf er en dannelse af vanddråber, som rives eller brydes fra denne mur eller film af vand i stadigt stigende antal, efterhånden som foliehastigheden forøges. Disse dråber hænger fast ved folieoverfladen, og hvis de ikke fjernes, bevirker de, at båndene går itu eller brydes ved strækoperationen. Selv når båndet ikke knækker, kan denne medriven
30 af vand bevirke uensartet folieorientering, nedsat trækbrudstyrke og andre uønskelige egenskaber. Mekaniske foranstaltninger såsom luftblæsere og aftørring anvendes som hjælp til at fjerne disse dråber, men er dog ikke fuldstændigt effektive i alvorlige tilfælde.
35

0

Vandmedrivningsproblemet kan nedbringes eller helt undgås ved at fremføre folien med formindsket hastighed. Dette er dog ikke nogen særlig praktisk løsning på problemet, eftersom man normalt ønsker at drive et kommercielt anlæg ved den i praksis højst mulige hastighed.

5 En anden, mere praktisk måde at nedbringe medrivningen på er at nedsætte mængden af det additiv i sammensætningen, som forvolder disse vanskeligheder. Såfremt mængden af sterisk hindret phenolisk antioxidant nedbringes til et niveau, på hvilket vandmedrivningen er acceptabel, har det dog vist sig, at stabiliteten ved forarbejdningen eller behandling i anlægget påvirkes skadelig. Det er derfor ønskeligt at vende dette problem omkring ved at tilsætte en lille mængde af en kostabilisator, som bidrager væsentligt til at opretholde en passende eller fornøden forarbejdningsstabilitet uden at forvolde nogen yderligere forøgelse af vandmedrivningen.

Forarbejdningsstabiliteten, hvortil der henvises i det foregående afsnit, er sammensætningens eller materialets evne til at opretholde sit smelteindeks over gentagne forarbejdningscykler. Eftersom smelteindekset har sammenhæng med polymerviskositet, fører nedbrydningsreaktioner, som forekommer under behandling på anlægget eller ved forarbejdning, enten til overskæring af polymerkæderne eller tværbinding af kæderne og bevirker, at smelteflydeindekset herved ændres. Behandlingsstabiliteten er vigtig ikke alene under den indledende eller oprindelige produktfrembringelse, men også til genbehandling af affald og spild. Tab af stabilitet overfor ultraviolet stråling og tab eller forringelse af andre egenskaber hos polyolefinfolier er også påvist at stå i forbindelse med tilstedeværelsen af hydroperoxider, som dannes under oparbejdningstrinnene.

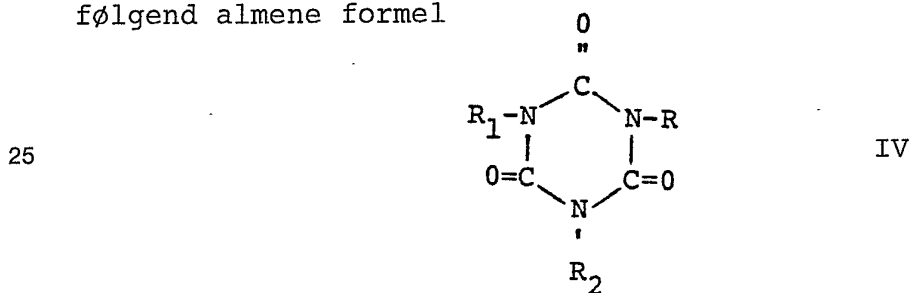
I US-patentskrift nr. 4.190.571 er det forneden i spalte 9 anført, at polymere sammensætninger indeholdende 2-keto-1,4-diazacycloalkaner også kan indbefatte hindrede phenoliske antioxidant i mængder indenfor intervallet fra 0,1 indtil 10 dele, men fortrinsvis fra 0,2 til 5 dele. Det-

0

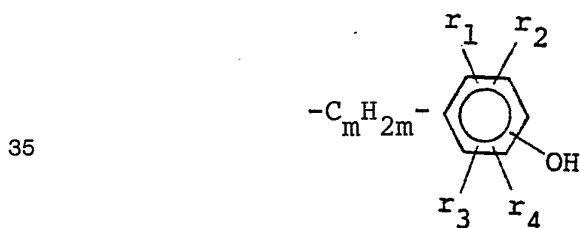
te patentskrift beskriver et register eller en skala af polymere sammensætninger, herunder polyethylen og polypropylen, jf. spalte 8 forneden. Mængden af diazacycloalkan i de polymere sammensætninger anføres i patentskriftet til 5 0,01 til 5 dele, men fortrinsvis 0,1 til 1,0 del pr. 100 dele af polymeren. I US-patentskrift nr. 4.207.228 findes lignende beskrivelse i spalte 4, 11 og 12 med hensyn til 2-keto-1,5-diazacycloalkaner.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af splitbånd ved ekstrudering af en polymer- 10 sammensætning i form af et ark i et kølevandbad, opsplittning af arket i bånd efter udtagelse af arket fra vandbadet, fremføring af båndene til en ovn og strækning af båndene, medens de befinder sig i ovnen, til dannelselse af splitbånd, og hvor polymersammensætningen til opnåelse af nedsat vandmedrivning og forbedret behandlingsstabilitet indeholder 0,005-0,5 dele af en kom- 15 ponent A og 0,001-1 del af en komponent B baseret på 100 dele polymersammensætning.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at 20 komponent A er valgt blandt sterisk hindrede phenoliske forbindelser og blandinger deraf, hvor disse forbindelser har følgende almene formel



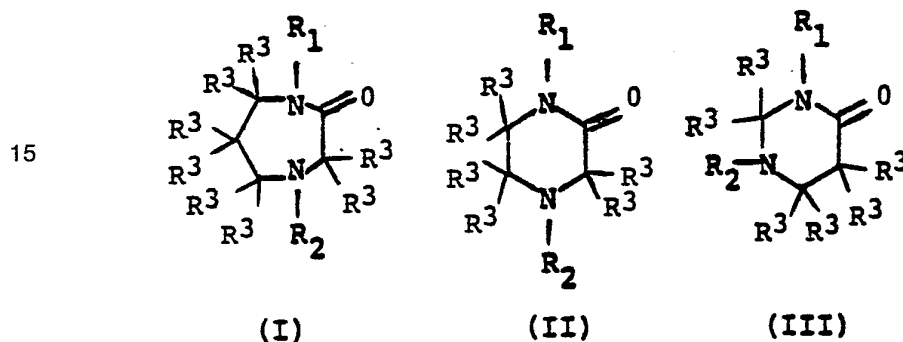
30 hvori R betyder



0

hvor m er et tal fra 1 til 4, r_1 er alkyl eller cycloalkyl indeholdende 1 til 18 carbonatomer anbragt i en stilling grænsende umiddelbart op til hydroxylgruppen på ringen, og r_2 , r_3 og r_4 hver for sig er valgt blandt hydrogenatomer og alkyl og cycloalkyl indeholdende 1 til 18 carbonatomer, og R_1 og R_2 hver for sig er hydrogen eller defineret på samme måde som R-gruppen ovenfor,

komponent B er valgt blandt 2-keto-1,4-diazacycloalkaner (med nedenstående formler I og II, 2-keto-1,5-diazacycloalkaner (med formel III nedenfor) og bis-forbindelser deraf, hvilke strukturer er defineret ved følgende formler:



20 hvori R_1 og R_2 hver for sig er valgt blandt hydrogenatomer, alkylgrupper med 1 til 12 carbonatomer, hydroxyalkylgrupper med 1 til 12 carbonatomer, hydroxycycloalkyl- og cycloalkylgrupper med 5 til 14 carbonatomer, halogenalkylgrupper med 1 til 12 carbonatomer, cyanoalkylgrupper med 2 til 12 carbonatomer, aminoalkyl- og iminoalkylgrupper med 1 til 12 carbonatomer, ethergrupper med 3 til 18 carbonatomer, hydroxyalkylether- og cyanoalkylethergrupper med 4 til 18 carbonatomer, alkenyl- og aralkenylgrupper med 7 til 14 carbonatomer og alkylengrupper med 2 til 7 carbonatomer, og R_3 uafhængigt af hinanden er
30 valgt blandt grupper svarende til definitionen på R_1 og R_2 ovenfor.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen illustreres iøvrigt nærmere i tegningen, på hvilken

35

0

fig. 1 viser en grafisk afbildning af behandlingsstabiliteten ved 270°C for polypropylenfolien indeholdende varierende mængder af antioxidant A, tris-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat og UV-stabilisator B, 1,1'-(1,2-ethandiyl)-bis-(3,3,5,5,7-pentamethyl)-1,4-diazacycloheptan-2-on,

fig. 2 viser en grafisk afbildning af behandlingsstabiliteten ved 270°C for polypropylenfolie indeholdende varierende mængder af forbindelse A, tris(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, og UV-stabilisator C, 1,1'-(1,2-ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethyl-2-piperazinon),

fig. 3 på lignende måde som fig. 1 viser en stabilisering med undtagelse af, at behandlingsstabiliteten er afprøvet ved 300°C,

fig. 4 på lignende måde som i fig. 2 viser en stabilisering med undtagelse af, at behandlingsstabiliteten er afprøvet ved 300°C,

fig. 5 viser trækbrudstyrke afsat som funktion af tiden i timer ved afprøvning i en slidbestandighedsmåler af polypropylenfolieprøver indeholdende to forskellige niveauer af antioxidant A, tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, og

fig. 6 i grafisk form viser trækbrudstyrken som funktion af tiden i timer ved afprøvning i slidbestandighedsmåler af polypropylenfolieprøver indeholdende antioxidant A, tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, enten alene eller i kombination med UV-stabilisator C, 1,1'-(1,2-ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethyl-2-piperazinon).

Det har på baggrund af ovenstående kendte teknik nu helt uventet vist sig, at problemet med vandmedrivning og forarbejdningss stabilitet for polymere folier ved en fremgangsmåde til fremstilling af splitbånd, ved hvilken en polymersammensætning ekstruderes ned i et kølevandsbad, arket opsplittes i bånd, efter at det er trukket ud af vandbadet, og båndene strækkes, medens de er i ovnen, til dannelse af split-

0

foliebånd, kan afhjælpes, idet der opnås forbedringer ved, at man ifølge nærværende opfindelse i en polymerharpiks inkorporerer en hindret phenolisk antioxidant og en 2-ketodiazacycloalkan som stabilisator for ultraviolet lys. Mængden af den hindrede phenol kan variere fra 0,005 til 0,5 del, fortrinsvis fra 0,01 til 0,09 del, og mængden af 2-ketodiazacycloalkan kan variere fra 0,001 til 1, men fortrinsvis fra 0,005 til 0,5 del pr. 100 dele af det polymere materiale.

Polymere materialer, hvortil der her henvises, er organiske materialer, som undergår termisk og oxidativ nedbrydning således som påvist ved misfarvning og/eller skørhed. Disse materialer indbefatter homopolymere, copolymere og blandinger deraf. Specifikke eksempler på sådanne polymere materialer er polyethylen, polypropylen, ethylen-propylenpolymere, ethylen-propylen-dienpolymere, ethylen-vinylacetatpolymere og lignende.

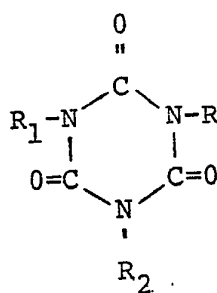
Foretrukne polymere materialer til brug ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse således som her beskrevet er homopolymere af α -olefiner såsom polyethylen og polypropylen og disses copolymere, vinylharpikser fremstillet ved polymerisering af vinylhalogenider eller ved copolymerisering af vinylhalogenider med umættede polymeriserbare monomere, polyurethaner, således som f.eks. fremstillet ud fra polyoler og organiske polyisocyanater, polycarbonater, polyacetaler, polyethylenoxid, polyacrylforbindelser osv. Særlig foretrukne polymere materialer er homopolymere og copolymere af α -olefiner, navnlig ethylen og propylen, der kan ekstruderes til folier.

Antioxidanter opdeles almindeligvis i fosfat-, sulfid- og sterisk hindrede phenoliske antioxidant. Disse materialer tjener til at stabilisere polymere imod oxidation og nedbrydning fremkaldt af lys eller varme. Det er den sidstnævnte klasse af hindrede phenoliske oxidanter, der

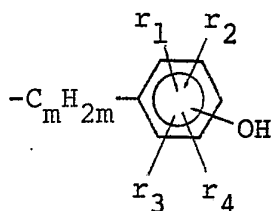
35

her har interesse. Udtrykket "hindret phenol" refererer til den sterisk hindrende virkning på hydroxylgruppen af substituerne på de ringcarbonatomer, der er nabostillede til det ringcarbonatom, der bærer hydroxylgruppen.

De sterisk hindrede phenoliske antioxidant, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er baseret på isocyanursyre og kan gengives ved den almene formel



hvor i R er en hydroxyphenylalkenylgruppe med formlen



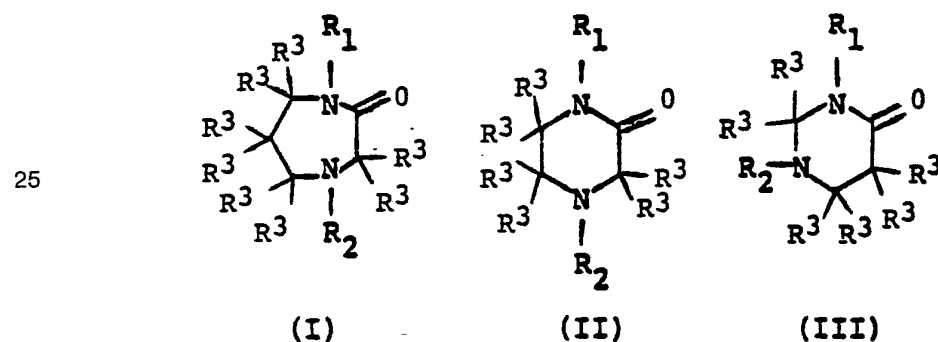
hvor m er et helt tal fra 1 til 4, r_1 er en alifatisk eller cycloalifatisk alkylgruppe indeholdende 1 til 18 carbonatomer i en stilling grænsende umiddelbart op til hydroxylgruppen på ringen, og r_2 , r_3 og r_4 hver for sig er valgt blandt hydrogenatomer og aliphatiske og cycloaliphatiske grupper indeholder 1 til 18 carbonatomer, og R_1 og R_2 hver for sig er valgt blandt hydrogenatomer eller kan være det samme som R således som ovenfor defineret. Med en foretrukken udførelsesform er R_1 og R_2 således som defineret for R-gruppen. Foretrukne forbindelser fra denne klasse er

0

tris(dialkylhydroxybenzyl)isocyanurater, mere specifikt
 tris(3,5-di-tert.alkyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurater, hvori
 alkylgrupperne indeholder fra 3 til 8 carbonatomer. Særlig
 anvendelig hindrede phenoler er de symmetriske tris-(3,5-
 5 -di-tert.alkyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurater, hvori alkyl-
 grupperne indeholder 4 til 8 carbonatomer. Specifikke
 eksempler på disse forbindelser er følgende:
 tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, tris-
 (3-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, tris(3-tert.-
 10 butyl-5-tert.amyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat og tris(2,6-
 -dimethyl-3-tert.butyl-3-hydroxybenzyl)isocyanurat. I US-
 patentskrift nr. 3.531.483 er sådanne hindrede phenoler og
 deres fremstilling iøvrigt beskrevet mere fuldstændigt.

2-Keto-diazacycloalkanerne er kendte stabilisatorer
 15 overfor ultraviolet lys. De ved fremgangsmåden ifølge den
 foreliggende opfindelse anvendte stabilisatorer af denne
 type er 2-keto-1,4-diazacycloalkaner (med nedenstående
 formler I og II) og 2-keto-1,5-diazacycloalkaner (med form-
 len III):

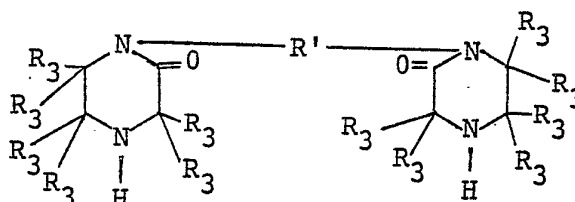
20



30

35

hvori R_1 og R_2 hver for sig er valgt blandt hydrogen, alkyl-
 grupper med 1 til 12 carbonatomer, hydroxyalkylgrupper med
 1 til 12 carbonatomer, hydroxycycloalkyl- og cycloalkylgrup-
 per med 5 til 14 carbonatomer, halogenalkylgrupper med 1 til
 12 carbonatomer, cyanoalkylgrupper med 2 til 12 carbonatomer,
 aminoalkyl- og iminoalkylgrupper med 1 til 12 carbonatomer,
 ethergrupper med 3 til 18 carbonatomer, hydroxyalkylether-
 og cyanoalkylethergrupper med 4 til 18 carbonatomer, alkenyl-
 og aralkenylgrupper med 7 til 14 carbonatomer, alkylengrupper
 med 2 til 7 carbonatomer, eventuelt indeholdende en phosphit,
 ester- eller hindret phenolgruppe, og R_3 uafhængigt af hinan-
 den er valgt blandt grupper svarende til ovenstående definition
 for R_1 og R_2 . I sammenhæng med den almene beskrivelse af
 2-keto-diazacycloalkanerne kan nævnes, at R_1 og R_2 er valgt
 individuelt blandt hydrogenatomer og lavere alkylgrupper med
 1 til 5 carbonatomer, idet det ene eller begge hydrogenatomerne
 på ringcarbonatomerne kan være substitueret med lavere alkyl-
 grupper med 1 til 5 carbonatomer. Foretrukne 2-keto-diazacyclo-
 alkaner er bis-forbindelserne af 2-keto-1,4-diazacycloalkan
 med følgende strukturformel:



hvori R' er en alkylengruppe med 1 til 8, men fortrinsvis 2
 til 4 carbonatomer, og hver R_3 -gruppe individuelt er valgt
 blandt hydrogen og alkylgrupper med 1 til 8 carbonatomer,
 men fortrinsvis 1 til 4 carbonatomer. Særlig foretrukne er
 de ovenfor definerede forbindelser, hvori R_3 -grupperne i
 6-stillingen begge er hydrogen. Specifikke eksempler på

0

forbindelser indenfor den foretrukne klasse af 2-keto-1,4-diazacycloalkaner indbefatter 1,2-ethan-bis-(N'-3,3,5,5-tetramethyl-2-piperazinon), og 1,2-ethan-bis-(N'-3,3,5,5,6-pentamethyl-2-piperazinon). Disse forbindelser, deres fremstilling og anvendelse er iøvrigt nærmere beskrevet i US-patentskrift nr. 4.167.512 og 4.190.571.

Forarbejdningsstabiliteten hos en polymerharpiks bestemmes ved at ekstrudere og genekstrudere harpiksen ved en forud fastlagt temperatur med 4 eller 5 passager. Det smelteflydeindeks, som er beskrevet i ASTM metode D1238 bestemmes på en harpiksprøve efter hver enkelt passage ved, at man bestemmer en afvejet mængde opvarmet polymer, som strømmer gennem en åbning i løbet af et fastsat tidsinterval ved konstant tryk. Ideelt bør en given polymerharpiks smelteflydeindeks ikke ændres med gentagne passager gennem ekstruderen. I praksis er ændringsgraden ved en given temperatur dog afhængighed af effektiviteten af den i harpiksen tilstedeværende forarbejdningsstabilisator. Et højere smelteflydeindeks og lavere viskositet angiver forringelse af harpiksen, dvs. en vis, men dog ikke total nedbrydning.

For at bestemme forarbejdningsstabilitet, ældning og vandmedrivning fremstilles polypropylenharpikspræparater ved at blande en portion polypropylenpulver med eller uden antioxidant og/eller UV-stabilisatorer i en Waring-blander til dannelsen af et koncentrat, som derpå blandes med det tilbageværende polypropylenpulver i en Henschel-blander i 3 minutter ved 2000 omdrejninger pr. minut. Pulverblandingen ekstruderes til stave eller stænger ved en temperatur på 215°C under anvendelse af en 3,18 cm Brabender-ekstruder med luftkøling. Ekstrudatet vandkøles og pelletiseres. Der fremstilles strakte bånd ved at ekstrudere forbindelserne gennem en foliedyse til dannelsen af en folie, som bratkøles i vandbad, hvorpå folien spaltes eller splittes til et flertal af bånd, og båndene strækkes i en varmluftsovn ved et strækforhold på 6:1.

0

Der gennemføres forsøg ifølge den ovenfor beskrevne afprøvning af smelteindeks for at fastslå de stabiliserede polypropylensammensætningers forarbejdningss stabilitet under ekstrusion. Ved disse forsøg ekstruderes og 5 genekstruderes en portion stabiliseret polypropylenharpiks ved ialt 5 passager. Efter hver enkelt passage bevares en lille prøve, og dens smelteflydeindeks, dvs. viskositet, bestemmes således som ovenfor beskrevet. Jo større ændringen er i smelteflydning mellem to efter hinanden følgende 10 passager, desto større er den nedbrydning, som har fundet sted under den pågældende ekstrusionsbehandling. Smelteflydeværdierne afsættes grafisk efter ordinaten (Y-aksen) som funktion af det tilsvarende antal ekstrusionpassager langs abscissen (X-aksen). Jo stejlere en grafisk afbildnings hældninger således som indiceret ved antallet af 15 passager for afbildningen, desto mere ustabil er polypropylenharpiksen overfor gentagen ekstrusion.

I tegningens fig. 1 og 2 er resultaterne samlet for de smelteflydeindeksprøver, der fås ved en ekstrusions- 20 temperatur på 270°C, en rotation på 40 omdrejninger pr. minut med en 3,18 cm snekke ved gennemførelse af op til 5 passager. Harpiksen er polypropylen indeholdende antioxidantkomponent A alene samt stigende mængder af forbindelserne B og C. Antioxidantkomponent A er tris(3,5-di-tert.butyl- 25 -4-hydroxybenzyl)isocyanurat, komponent B er 1,1'-(1,2-ethandiyl)-bis(3,3,5,5,7-pentamethyl)-1,4-diazacycloheptan-2-on, og komponent C er 1,1'-(1,2-ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethyl-2-piperazinon). Komponent A er en velkendt antioxidant, og komponenterne B og C er velkendte absorptionsforbindelser 30 for ultraviolet lys.

Analyse af tegningens fig. 1 viser, at et indhold eller niveau på 0,05 vægtdele pr. 100 (phr) af antioxidant A alene giver et smelteflydeindeks efter 4 passager på 15,3, hvorimod 0,05 phr af antioxidant A og 0,02 phr af kompo- 35 nent B bevirker et fald i smelteindeks til 13,0 og et yderligere fald til 11,6, når indholdet af komponent B hæves

0

til 0,05 phr.

Fig. 2 viser et smelteindeks på 15,4 ved et indhold af antioxidant A på 0,05 phr i polypropylen efter 4 passager ved 270°C, idet dette indeks sænkes til 12,2, 5 når der tilsættes 0,02 phr af komponent C. Hæves mængden af komponent C til 0,05 phr, fører dette til et smelteindeks på 10,1, dvs. en nedgang på ca. 1/3. Ved tilsætning af komponenterne B og C til dette materiale og ekstrusion ved en temperatur på 270°C konstateres, at der opnås et 10 acceptabelt niveau af forarbejningsstabilitet. Gennemgang af tegningen fig. 3 og 4, der viser smelteindeks efter ekstrusion ved en temperatur på 300°C, illustrerer, hvorledes materialet opfører sig bedre ved tilsætning af komponent B i forhold til komponent C ved denne højere temperatur 15 på 300°C. Smelteindeks for polypropylenharpiks indeholdende 0,05 phr af antioxidant A og 0,10 phr af komponent B er 13,3 efter 4 passager, hvorimod smelteindekset ved et indhold på 0,10 phr af komponent C i stedet for komponent B indebærer, at harpiksen nedbrydes.

20 For at fastslå virkningen af additiverne på polypropylenfoliens ældning monteres bånd på holdere og udsættes for bestråling i en "Atlas" kulbueslidmåler model XWR. Båndprøverne udsættes for 102 minutters bestråling med lys efterfulgt af 18 minutter med vandsprøjtning pr. cyclus. 25 Temperaturen på den sorte plade indstilles til 63°C. Trækbrudstyrken måles ved forskellige intervaller for at fastslå ældningsvirkningen på prøverne.

I tegningens fig. 5 og 6 er trækbrudstyrken afsat grafisk som funktion af tiden i timer således som målt i 30 en slidmåler på polypropylenfolie indeholdende antioxidant A i en serie forsøg og antioxidant A sammen med komponent

0

C i en anden forsøgsrække. Fig. 5 viser, at forøgelse af mængden af antioxidant A fra 0,05 phr til 0,10 phr er gavnlig udover et vist tidsrum således som bedømt i slidmåleren, idet den gavnlige virkning accellerer udover ca. 100 timer.

5 Når polypropylenfolien fremstilles med et indhold på 0,05 phr af antioxidant A og 0,02 phr af komponent C, viser fig. 6, at udover ca. 120 timer i slidmåleren påvirkes trækbrudstyrken enormt og drager helt uventet gavn af medtagelsen af komponenten C.

10 Vandmedrivningsprøverne gennemføres ved måling under anvendelse af et prøveapparat, hvori indgår en 63,5 mm Johnson extruder, der drives ved 120 omdrejninger pr. minut og et hovedtryk på 105,5 atmosfære udstyret med en nedadrettet 25,4 cm foliedyse, et vandbad og et sæt motordrevne klemvalser monteret umiddelbart over badet til at trække folien op fra vandet samt forsynet med organer til af variere foliens hastighed. Vandbadets temperatur holdes på 38°C. Ekstruderen drives ved en temperatur på 260°C. Dette udstyr er i målestok på ca. 1/3 af størrelsen for 15 et typisk produktionsudstyr og viser sig at være nødvendigt for at opnå meningsfyldte vandmedrivningsdata. Udstyr i mindre skala ser ikke ud til at tilvejebringe resultater, som giver mening. Afstanden mellem overfladen i vandbadet og folieekstrusionsdysens løbe holdes konstant på 19,1 mm. 20 Kriteriet til måling af vandmedrivning er den foliehastighed, ved hvilken den mur af vand, som dannes på folien umiddelbart over vandbadets overflade, går itu og begynder at opsplittes til dråber, som hænger fast ved den bevægede folie. Højere værdier betyder altså mindre vandmedrivningsproblemer. Resultaterne af vandmedrivningsprøverne foretaget på polypropylenfolie er anført i nedenstående tabel I, 30 hvor vandmedrivning er målt i m/min., og additivmængderne er anført i dele pr. 100 dele polymermateriale, dvs. i vægtprocent.

35

0

Tabel I

Polymersammensætning nr.

5	Additiv (vægt%)	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Komponent A	0,10	0,05	0,05
	Komponent B	-	-	0,05
10	Komponent C	-	0,05	-
	Vandmedriv- ning (m/min)	32,2	39,0	39,0

15 Vandmedrivningsværdierne som anført i tabel I oven-
for repræsenterer et gennemsnit af ca. 5 prøver.

Således som vist i tabel I har prøve nr. 1, der en
polypropylenfolie indeholdende 0,10 del af komponent A, en
phenolisk antioxidant, en vandmedrivning på 33,2 m pr. minut.
Når der anvendes 0,05 del af komponent A og 0,05 del af kompo-
20 nent C, en 2-keto-1,4-diazacycloalkan-UV-stabilisator til at
lave polypropylenprøve nr. 2, går vandmedrivningen dramatisk
op til 39,0 m pr. minut, og det samme er tilfældet for prøve
nr. 3, hvori komponent B, en anden 2-keto-1,4-diazocycloalkan
anvendes i stedet for komponent C, men i samme mængde på
25 0,05 del.

Det bør erindres, at komponenterne B og C er
UV-stabilisatorer, og selv om de udviser en enestående evne
til at forbedre værdien for vandmedrivning, meddeler de ikke
den ønskede antioxidant-beskyttelse som komponent A, hvis
30 tilstedeværelse er imperativ til diverse anvendelsesformål.

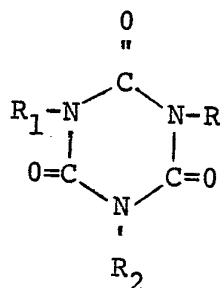
0

P a t e n t k r a v.

1. Fremgangsmåde til fremstilling af splitbånd ved ekstrudering af en polymersammensætning i form af et ark i et kølevandbad, opsplittning af arket i bånd efter udtagelse af arket fra vandbadet, fremføring af båndene til en ovn og strækning af båndene, medens de befinder sig i ovnen, til dannelse af splitbånd, og hvor polymersammensætningen til opnåelse af nedsat vandmedrivning og forbedret behandlingsstabilitet indeholder 0,005-0,5 dele af en komponent A og 0,001-1 del af en komponent B baseret på 100 dele polymersammensætning, k e n d e t e g n e t ved, at

komponent A er valgt blandt sterisk hindrede phenoliske forbindelser og blandinger deraf, hvori disse forbindelser har følgende almene formel

15

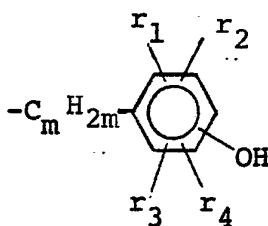


IV

20

hvori R betyder

25



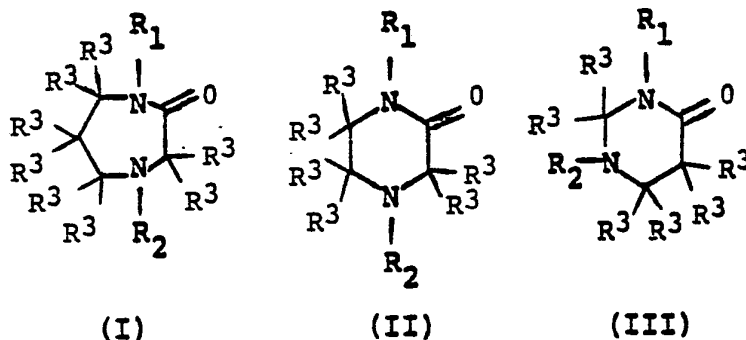
30 hvor m er et tal fra 1 til 4, r_1 er alkyl eller cycloalkyl indeholdende 1 til 18 carbonatomer anbragt i en stilling grænsende umiddelbart op til hydroxylgruppen på ringen, og r_2 , r_3 og r_4 hver for sig er valgt blandt hydrogenatomer og alkyl og cycloalkyl indeholdende 1 til 18 carbonatomer, og
35 R_1 og R_2 hver for sig er hydrogen eller defineret på samme måde som R-gruppen ovenfor, og

0

komponent B er valgt blandt 2-keto-1,4-diazacyclo-
alkaner (med nedenstående formler I og II), 2-keto-1,5-diaza-
cycloalkaner (med formel III nedenfor) og bis-forbindelser
deraf, hvilke strukturer er defineret ved følgende formler:

5

10

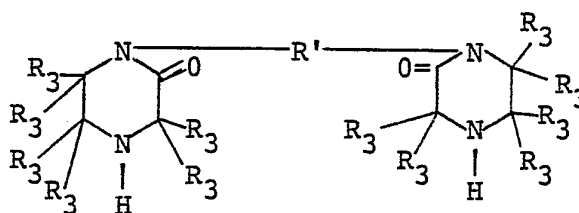


hvor R_1 og R_2 hver for sig er valgt blandt hydrogenatomer,
alkylgrupper med 1 til 12 carbonatomer, hydroxyalkylgrupper
med 1 til 12 carbonatomer, hydroxycycloalkyl- og cycloalkyl-
grupper med 5 til 14 carbonatomer, halogenalkylgrupper med
1 til 12 carbonatomer, cyanoalkylgrupper med 2 til 12 car-
bonatomer, aminoalkyl- og iminoalkylgrupper med 1 til 12
carbonatomer, ethergrupper med 3 til 18 carbonatomer, hydr-
oxyalkylether- og cyanoalkylethergrupper med 4 til 18 carbonato-
mer, alkenyl- og aralkenylgrupper med 7 til 14 carbonatomer
og alkylengrupper med 2 til 7 carbonatomer, og R_3 uafhængigt
af hinanden er valgt blandt grupper svarende til definitionen
på R_1 og R_2 ovenfor.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g -
n e t ved, at komponent B er valgt blandt bis-forbindelser
af 2-keto-1,4-diazacycloalkaner med følgende strukturformel:

30

35



0

hvor R' er valgt blandt alkylgrupper med 1 til 8 carbonatomer, og hvert R_3 individuelt er valgt blandt hydrogenatomer og alkylgrupper med 1 til 8 carbonatomer.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, *k e n d e t e g -*
5 *n e t* ved, at komponent A er valgt blandt tris(dialkylhydroxybenzyl)isocyanurater.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, *k e n d e t e g -*
n e t ved, at komponent A er valgt blandt tris(3,5-di-
-tert.alkyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurater, hvori alkylgrup-
10 perne indeholder 3-8 carbonatomer.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, *k e n d e t e g -*
n e t ved, at mængden af komponent A er 0,01 til 0,09 del,
og at mængden af komponent B er 0,005 til 0,5 del pr. 100
dele af det polymere materiale, som er valgt blandt homo-
15 polymere af α -olefiner og disses copolymere.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, *k e n d e t e g -*
n e t ved, at det polymere materiale er valgt blandt poly-
ethylen, polypropylen og copolymere deraf med copolymeri-
serbare monomere.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, *k e n d e t e g -*
n e t ved, at det polymere materiale er valgt blandt poly-
ethylen, polypropylen og copolymere med copolymeriserbare
monomere, at mængden af komponent A er 0,01 til 0,09 del
og mængden af komponent B er 0,005 til 0,5 del pr. 100
25 dele af det polymere materiale, og at komponent A er valgt
blandt tris(3,5-di-tert.alkyl-4-hydroxybenzyl)isocyanura-
ter, hvori alkylgruppen indeholder 3 til 8 carbonatomer.

30

35

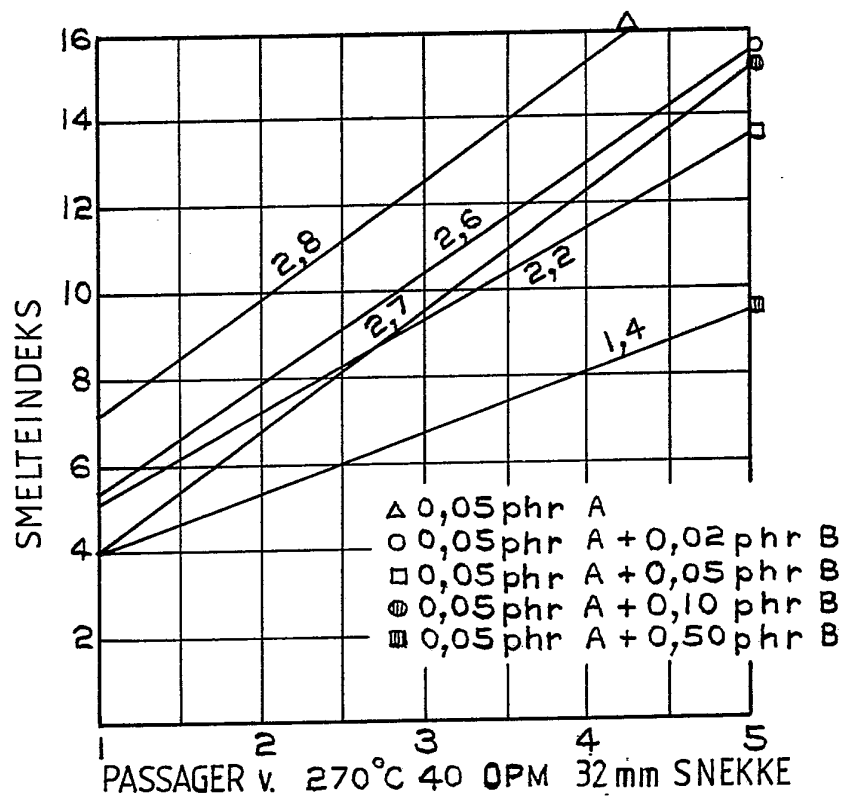


FIG. 1

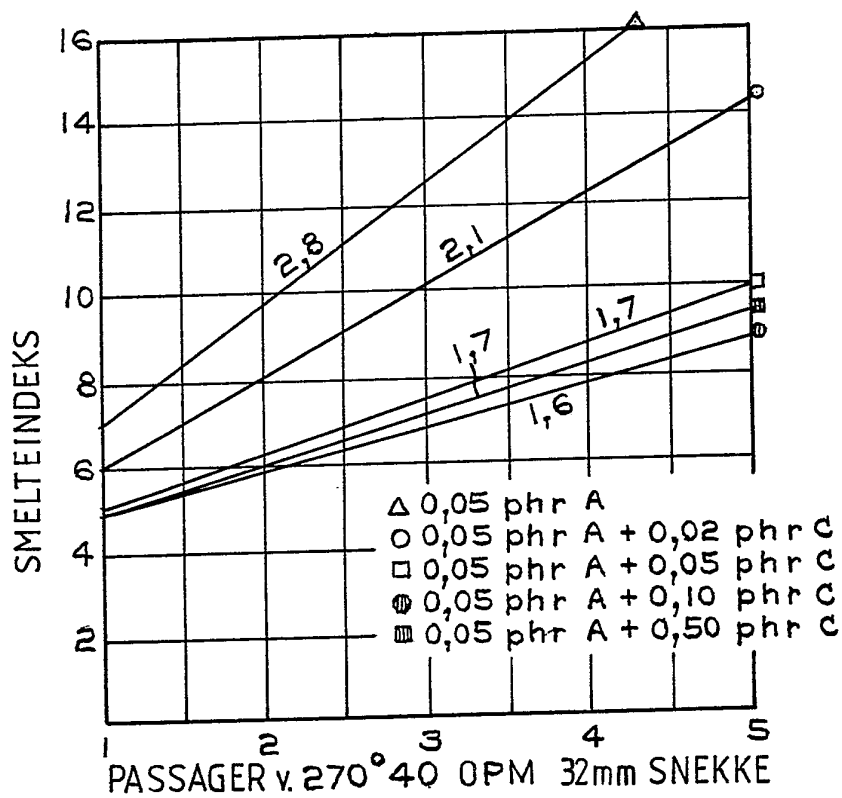


FIG. 2

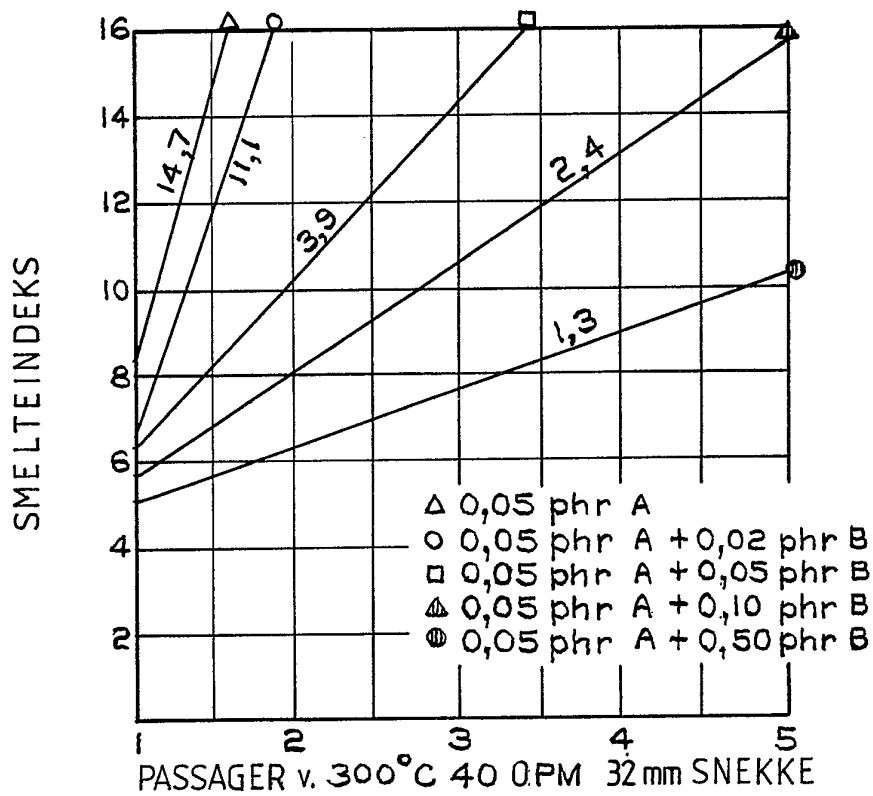


Fig. 3

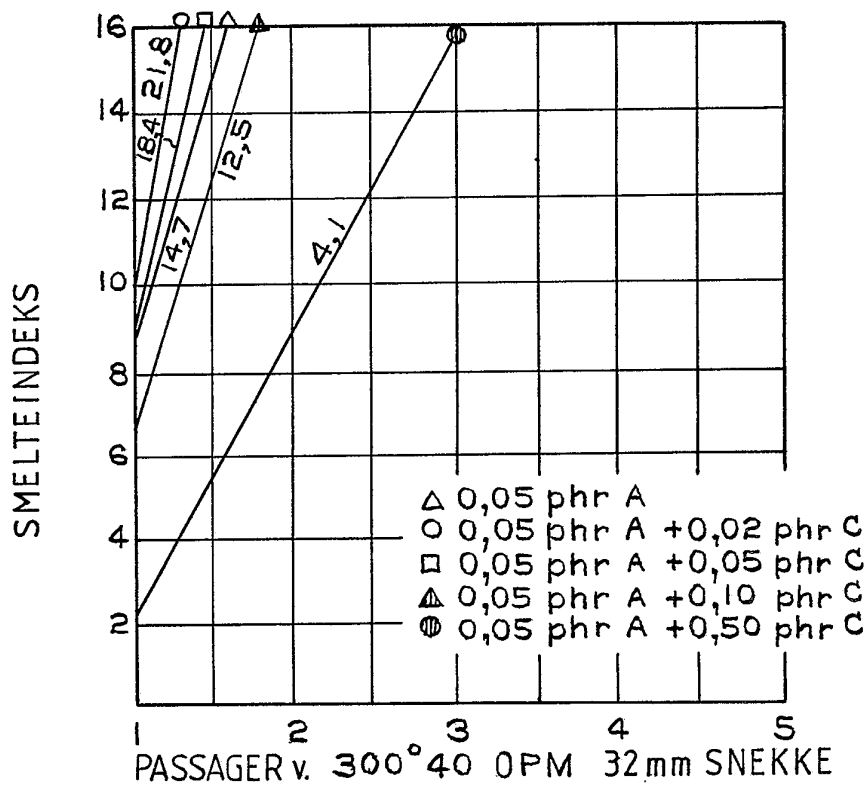
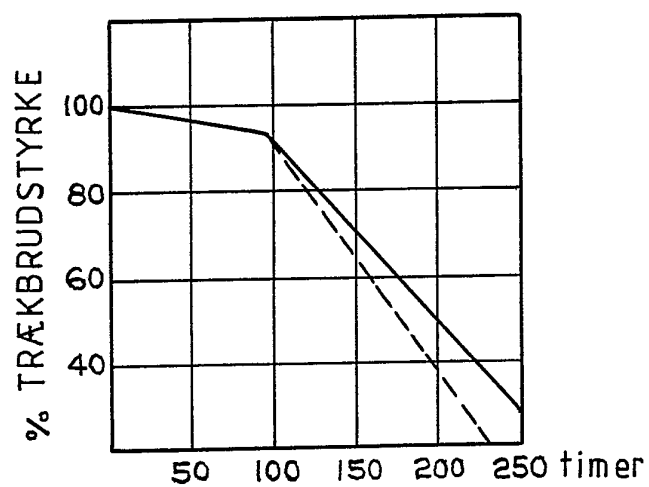
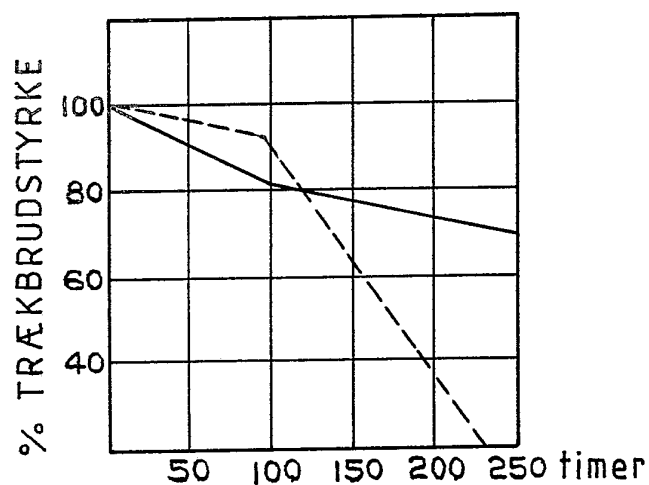


Fig. 4



— 0,10 PHR af A
 ---- 0,05 PHR af A
 ÆLDNING I KULBUE SLIDMÅLER

Fig. 5



— 0,05 PHR af A + 0,02 PHR af C
 ---- 0,05 PHR af A
 ÆLDNING I KULBUE SLIDMÅLER

Fig. 6