



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227214

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 03 82
(21) PV 1378-82

(51) Int. Cl.³ B 29 D 7/02

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 15 11 85

(75)
Autor vynálezu

REJTMÁNEK VLASTIMIL, DVŮR KRÁLOVÉ NAD LABEM,
ČAPKA OLDŘICH dr., MORAVSKÝ BEROUN,
BALABÁN LUBOŠ ing., LELEKOVICE,
KUNZ MILAN ing., BRNO

(54)

Způsob výroby síťoviny z lineárního polyetylénu

1

Vynález se týká výroby síťovin pro zemědělství. Při výrobě síťovin a plotovin se používá polypropylenu nebo lineárního a rozvětveného polyetylénu.

Zhomogenizovaná směs příslušného polymeru a koncentrátu obsahujícího stabilizátory a pigmenty je vytlačována extrudérem do vytlačovací hlavy a kruhových trysek. Vnější a vnitřní tryska, které se otáčejí proti sobě, mají po svém obvodu otvory, jejichž množství a průměr se řídí vlastnostmi vyráběného druhu síťoviny. Tím, že se vnější a vnitřní tryska otáčejí proti sobě, dochází k překrývání vláken vycházejících z otvorů na tryskách a ke vzájemnému slepení v místech dotyku. Kotouč pod tryskou, přes který je tato síťovina přetahována může být různých velikostí, podle toho jaký chceme docílit charakter výsledné síťoviny (šíře, velikost ok, tvar ok apod.). Síťovina je dále tažena do vodní chladicí lázně a upravována podle potřeby, podélně jedenkrát i vícekrát řezána, řezána napříč v podobě přířezů, anebo bez úpravy navíjena v podobě hadice.

Při výrobě těchto síťovin dochází však ve většině případů k nežádoucím jevům, a to hlavně k tvorbě úsad na tryskách. Jde o nízkomolekulární produkty, které po určité době chodu extrudéru zalepují trysku a její okolí. V těchto případech je třeba přerušit chod stroje, odstranit vzniklé úsady na trysce a v jejím okolí a znovu najíždět výrobu žádaného produktu.

Tvorba úsad je podmíněna složením granulátu, používaného k výrobě síťoviny. Bylo zjištěno, že úsady jsou tvořeny převážně nízkomolekulárními podíly o molekulové hmotnosti menší než 10^3 . Dále bylo zjištěno, že tvorbě úsad lze zabránit, jestliže se tyto nízkomolekulární podíly předem zesílují.

Předmětem vynálezu je způsob výroby síťoviny z lineárního polyetylenu obsahujícího stabilizátory, pigmenty a případně další zpracovatelské přísady vytlačováním extrudérem do vytlačovací hlavy a kruhových trysek, při kterých se u lineárního polyetylenu vyráběného na nosičovém katalyzátoru o indexu toku 0,02 až 0,30 g/10 min., průměrné molekulové hmotnosti M_z $9 \cdot 10^5$, váhové molekulové hmotnosti M_w $1,5 \cdot 10^5$ až $2 \cdot 10^5$ a číselné molekulové hmotnosti M_n $4,5 \cdot 10^3$ až $18 \cdot 10^3$ nejprve sníží několikanásobným vytlačováním podíl frakcí s molekulovou hmotností M_w menší než 10^3 na méně než 0,2 hmotnostních % a tento materiál se potom tvaruje.

Lineární polyetylén s indexem toku vhodným pro výrobu síťoviny vyráběný na nosičovém katalyzátoru obsahuje zpravidla více než 1 hmotnostní % nízkomolekulární frakce s váhovou molekulovou hmotností M_w menší než 10^3 . Odstranění tohoto podílu je možné několika způsoby, z nichž je technologicky použitelné mechanochemické síťování.

Polyolefiny při vícenásobném průchodu extrudérem vlivem mechanochemických reakcí snižují index toku a síťují. Tento proces je často provázen termooxidační degradací polymeru zhoršováním jeho pevnosti a tažnosti. Proto jsou polyolefiny prošlé extrudérem v některých případech považovány za odpad, který již nelze dále zpracovávat.

U některých typů polyolefinů však při vytlačování dochází v přítomnosti vhodných stabilizátorů k přednostnímu síťování nízkomolekulárních podílů, které způsobují lepivost těchto polymerů a ucpávání trysek. Jde především o lineární polyetyleny s indexem toku 0,02 až 0,30 g/10 min. vyráběné polymerací ve fluidním loži na nosičových katalyzátorech. Stopové množství chromových katalyzátorů obsažená v lineárním polyetylenu tohoto typu způsobují selektivní síťování nízkomolekulárních podílů. Jestliže se použije při výrobě síťoviny polyetylén, u něhož jsou odstraněny nízkomolekulární podíly několikanásobnou extrusí vytlačovacím strojem, odstraní se nejen výrobní obtíže způsobené tvorbou úsad, ale dosáhne se i zvýšení pevnosti síťoviny a tím zlepšení jejích užitných vlastností.

Odstraňování nízkomolekulárních podílů několikanásobnou extrusí lze provádět jako zvláštní výrobní operaci, s výhodou však lze využít polyetylenového odpadu z výroby mikrotenových fólií. Tento odpad nelze dále na mikrotenové fólie zpracovávat pro nízkou tažnost, při výrobě síťoviny je však důležitá jeho zvýšená pevnost.

Vynález osvětlí následující příklady. Procenta v příkladech uváděná jsou hmotnostní, není-li vysloveně uvedeno jinak.

Jako výchozích materiálů v příkladech bylo použito granulovaných vysokohustotních polyetylenů, a to:

Typ A s indexem toku 0,18 ($\pm 0,02$) g/10 min., který byl definován pomocí gelové permeační chromatografie (GPC) těmito parametry: Průměrná molekulová hmotnost M_z = 1,133 000, váhový střed molekulové hmotnosti M_w = 178 000, číselný střed molekulové hmotnosti M_n = 16 000, obsah nízkomolekulární frakce, kde $M_w < 10^3$, činil 1,1 %.

Typ B o indexu toku 0,04 ($\pm 0,01$) g/10 min., který byl definován pomocí GPC těmito parametry: Průměrná molekulová hmotnost M_z = 920 000, váhový střed molekulové hmotnosti M_w = 191 000, číselný střed molekulové hmotnosti M_n = 5 000, obsah nízkomolekulární frakce, kde $M_w < 10^3$, činil 2,9 %.

P ř í k l a d 1

Polymer A byl stabilizován 0,15 % antioxidantu tetrakis-metylen-3-(3',5'-diterc. butyl-4-hydroxyfenylpropionátu) metanu (I) a 0,15 % tris-nonylfenylfosfitu (II). Byla provedena dvojnásobná extruze na vytlačovacím stroji Werner-Pfleiderer. Získaný granulát byl použit pro výrobu síťoviny na stroji Polymnett. Během pracovní směny nebyly zjištěny žádné

koliv úsady na tryskách. Získaná síťovina vykazovala o 10 relativních % vyšší pevnosti než síťovina získaná z původního materiálu bez dvojnásobné extruze. Obsah nízkomolekulární frakce, kde $M_w < 10^3$, činil v konečném výrobku (síťovině) 0,1 %.

P ř í k l a d 2

Polymer B byl stabilizován 0,1 % 2,2'-metylen-bis-(4-metyl-6-terc.butylfenyl)-tereftalát (III) a 0,2 % pentaerythritol tetrakis-(lauryl thio-propionát) (IV). Byla provedena trojnásobná extruze na vytlačovacím stroji Werner-Pfleiderer. Získaný granulát byl použit pro výrobu síťoviny na stroji Polynnett. V průběhu 2 pracovních směn nebyly zjištěny jakékoliv úsady na tryskách. Získaná síťovina vykazovala o 8 relativních % vyšší pevnosti než síťovina získaná z původního materiálu B bez trojnásobné extruze. Obsah nízkomolekulární frakce, kde $M_w < 10^3$ činil v konečném produktu 0,12 %.

P ř í k l a d 3

Jako výchozího materiálu bylo použito polymeru A stabilizovaného 0,15 % antioxidantu I a 0,15 % antioxidantu II. Tento polymer byl použit pro výrobu mikrotenové fólie.

Odpady mikrotenové fólie a z najížděné výroby, okrajové odřezy, rozdrčené bloky polymeru z najížděné výroby a odpadní fólie s nadměrným množstvím gelových částic byly vytlačeny extrudérem a zgranulovány. Získaný regenerát byl zhomogenizován a použit pro výrobu síťoviny na stroji Polynnett. Výroba byla sledována po dobu 10 hod. Během této doby nebyly pozorovány jakékoliv úsady na tryskách. Získaná síťovina vykazovala o 12 relativních % vyšší pevnost než síťovina získaná z původního materiálu. Obsah nízkomolekulární frakce, kde $M_w < 10^3$ činil v konečném produktu (síťovině) 0,1 %.

P ř í k l a d 4

Jako výchozího materiálu bylo použito polymeru A stabilizovaného 0,1 % antioxidantu III a 0,15 % antioxidantu II. Tento polymer byl použit pro výrobu mikrotenové fólie. Odpady mikrotenové fólie, rozdrčené bloky polymeru z najížděné výroby a odpadní fólie s nadměrným množstvím gelových částic byly vytlačeny extrudérem a zgranulovány. Získaný regenerát byl zhomogenizován a použit pro výrobu síťoviny na stroji Polynnett. Výroba byla sledována po dobu 7 hod. Během této doby nebyly pozorovány úsady na tryskách. Získaná síťovina vykazovala o 11 relativních % vyšší pevnost než síťovina získaná z původního materiálu. Obsah nízkomolekulární frakce, kde $M_w < 10^3$ činil v konečném produktu (síťovině) 0,05 %.

P ř í k l a d 5

Jako výchozího materiálu bylo použito polymeru A stabilizovaného 0,15 % antioxidantu I a 0,15 % antioxidantu II. Tento polymer byl použit pro výrobu mikrotenové fólie. Odpady mikrotenové fólie, okrajové odřezy, rozdrčené bloky polymeru z najížděné výroby a odpadní fólie s nadměrným množstvím gelových částic byly vytlačeny extrudérem a zgranulovány. Získaný regenerát byl zhomogenizován s 1 % černého koncentrátu a použit na výrobu síťoviny na stroji Polynnett. Výroba byla sledována po dobu 7,5 hod. Během této doby nebyly pozorovány jakékoliv úsady na tryskách. Získaná síťovina vykazovala o 12 relativních % vyšší pevnost než síťovina získaná z původního materiálu. Obsah nízkomolekulární frakce, kde $M_w < 10^3$ činil v síťovině 0,1 %.

P ř í k l a d 6

Pro přípravu síťoviny byl použit stejný regenerát jako v příkladu 5 s tím rozdílem, že jako barvicího koncentrátu byl použit oranžový, červený, modrý, zelený a žlutý pigment. Výroba byla sledována po dobu 7,5 hod. Ani v těchto separátních pokusech s různými barevnými odstíny nebyly pozorovány jakékoliv přísady na tryskách, přičemž získaná síťovina vy-

kazovala o 12 relativních % vyšší pevnost než síťovina získaná z původního materiálu. Obsah nízkomolekulární frakce, kde $M_w < 10^3$ činil v síťovině 0,1 %.

P ř í k l a d 7

Pro přípravu regenerátu bylo použito 50 % materiálu uvedeného v příkladu č. 5 a z 50 % regenerátu připraveného granulací odpadů při výrobě fólií z lineárního polyetylénu a kaširovaných fólií z lineárního polyetylénu a kaširované vrstvy tvořené rozvětveným polyetylénem. Směs regenerátů byla zhomogenizována se 2 % černého koncentrátu a použita pro výrobu síťoviny na stroji Polymnett. Výroba byla sledována po dobu 8 hod. Během této doby nebyly pozorovány jakékoliv úsady na tryskách. Získaná síťovina vykazovala o 12 relativních % vyšší pevnost než síťovina z původního materiálu. Obsah nízkomolekulární frakce, kde $M_w < 10^3$ činil v síťovině 0,15 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby síťoviny z lineárního polyetylénu obsahujícího stabilizátory, pigmenty a případně další zpracovatelské přísady vytlačováním extrudérem do vytlačovací hlavy a kruhových trysek, vyznačený tím, že se před vlastním vytlačováním síťoviny u polyetylénu vyrobeného na nosičovém katalyzátoru o indexu toku 0,02 až 0,30 g/10 m a průměrné molekulové hmotnosti M_z $9 \cdot 10^5$ až $12 \cdot 10^5$, váhové molekulové hmotnosti M_w $1,5 \cdot 10^5$ až $2 \cdot 10^5$ a číselné molekulové hmotnosti M_n $4,5 \cdot 10^3$ až $10 \cdot 10^3$, nejprve několikanásobným vytlačováním sníží podíl frakcí s molekulovou hmotností M_w menší než 10^3 na méně než 0,2 hmotnostních procent a tento materiál se potom tvaruje.